

## Trabajo Fin de Grado

Diseño y evaluación de surrogates de gasóleo  
formulados en base a propiedades evaporativas y de  
combustión

Autor

Diego Aranda Ibáñez

Director

Javier Ballester Castañer

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2018





## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Diego Aranda Ibáñez,

con nº de DNI 73090351P en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Diseño y evaluación de surrogates de gasóleo formulados en base a  
propiedades evaporativas y de combustión

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 19 Abril 2018

Fdo: Diego Aranda Ibáñez

# ÍNDICE

1	Resumen.....	3
2	Definiciones.....	5
3	Introducción .....	6
4	Metodología experimental.....	9
4.1	Instalación de combustión de gotas.....	9
4.2	Sonda de muestreo de hollín .....	12
5	Definición del surrogate .....	15
5.1	Formulación en base a propiedades de la combustión .....	15
5.1.1	Surrogate A: formación de hollín .....	16
5.1.1.1	Índices de formación de hollín .....	16
5.1.1.2	Valor objetivo .....	17
5.1.1.3	Modelado y optimización.....	17
5.1.2	Surrogate B: comportamiento evaporativo .....	18
5.1.2.1	Modelo de evaporación de gotas.....	18
5.1.2.2	Extensión del modelo de evaporación de gotas .....	19
5.1.2.3	Parámetros característicos de la evaporación .....	20
5.1.2.4	Calibración del modelo.....	21
5.1.2.5	Valores objetivo .....	23
5.1.2.6	Optimización .....	24
5.2	Surrogate C: formulación multicaracterística .....	24
5.2.1	Elección de parámetros característicos .....	25
5.2.2	Valores objetivo .....	26
5.2.3	Estimación teórica de las propiedades de diseño .....	27
5.2.3.1	Curva de destilación .....	27
5.2.3.2	Resto de propiedades de diseño .....	29
5.2.4	Modelo de optimización .....	29
6	Elección de la paleta.....	31
7	Formulación de surrogates .....	33
7.1	Optimización de las mezclas .....	33
7.1.1	Surrogate A.....	33
7.1.2	Surrogate B.....	34
7.1.3	Surrogate C.....	35
7.2	Evaluación experimental del comportamiento de las mezclas.....	37

7.2.1	Formación de hollín.....	38
7.2.2	Comportamiento evaporativo.....	39
8	Evaluación global.....	41
9	Conclusiones.....	44
10	Bibliografía .....	46
	Anexo A – Composición de la muestra de gasóleo de calefacción .....	48
	Anexo B – Estimación del YSI de la muestra de gasóleo de calefacción .....	49
	Anexo C – Influencia de la sustancia y la temperatura inicial en el factor de calibración del modelo de evaporación de gotas.....	52
	Anexo D – Estudio del efecto de la composición sobre las propiedades de diseño del surrogate .....	55
D.1	Caso 1: Hexadecano – 1-Metilnaftaleno .....	56
D.1.1	Errores directos .....	56
D.1.2	Errores normalizados .....	58
D.2	Caso 2: Eicosano – 1-Metilnaftaleno.....	60
D.2.1	Errores directos .....	60
D.2.2	Errores normalizados .....	62
D.3	Caso 3: Eicosano – 1,2,4-Trimetilbenceno .....	64
D.3.1	Errores directos .....	64
D.3.2	Errores normalizados .....	66
	Anexo E – Estudio de los tiempos evaporativos característicos de diferentes sustancias .....	68
	Anexo F – Resultados de los ensayos realizados con sonda de hollín .....	74

# 1 RESUMEN

En el ámbito de la combustión se conoce como surrogate a un combustible compuesto por un pequeño número de sustancias puras bien conocidas que emula el comportamiento de un combustible químicamente complejo. Este trabajo plantea una metodología novedosa para formular y evaluar el comportamiento real de surrogates en condiciones de combustión representativas de aplicaciones reales, determinando algunos parámetros clave como son los tiempos de calentamiento y combustión o la formación de hollín, a diferencia de la metodología más habitual, basada en comparar solamente las propiedades físico-químicas de las sustancias. Aparte de los métodos de formulación establecidos por otros autores en la literatura, se proponen también otras aproximaciones novedosas que permiten estimar las características de combustión de la sustancia objetivo y de los distintos surrogates que se formulan.

A lo largo de este trabajo, se aborda la formulación de tres surrogates (A, B y C) de un gasóleo de calefacción utilizando ambas metodologías. Los surrogate A y B se formulan utilizando propiedades intrínsecas del proceso de combustión, mientras que el surrogate C se formula mediante el ajuste de una serie de propiedades físico-químicas. Todos ellos están basados en mezclas binarias de eicosano y 1-metilnaftaleno, que tratan de emular diferentes comportamientos en el proceso de evaporación de gotas de pequeño tamaño (150  $\mu\text{m}$ ) sometidas a condiciones reductoras de alta temperatura.

El surrogate A trata de emular la formación de hollín del gasóleo, estimada teóricamente a través de su composición, conocida utilizando cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), y de datos tabulados del índice de rendimiento a hollín (YSI) de sustancias puras. Para la validación de esta característica se ha desarrollado una metodología experimental de captación de hollín mediante una sonda de aspiración. Tras comparar los índices experimentales de formación de hollín obtenidos para el gasóleo y para el surrogate A, se concluye que esta formulación no ajusta de forma del todo precisa el nivel de formación de hollín, pero se observa que la metodología experimental desarrollada proporciona resultados fiables, y que los índices experimentales de hollín tienen un comportamiento lineal con la composición de la mezcla binaria.

El surrogate B trata de emular el comportamiento evaporativo partiendo de un modelo teórico de evaporación de gotas monocomponente, que en este trabajo se amplía, permitiendo predecir el comportamiento de mezclas de varios compuestos. Para realizar la evaluación de este comportamiento, se determinan dos parámetros característicos de las sustancias mediante el ensayo en la instalación de combustión de gotas (DCF) con la que cuenta el Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión (LIFTEC). Estos parámetros se comparan con los del gasóleo y se concluye que el surrogate B presenta un comportamiento evaporativo similar al del gasóleo.

Con el surrogate C se pretende conseguir una formulación cuyo comportamiento tanto a nivel evaporativo como de generación de hollín sea semejante a la del gasóleo. Para ello, primero se

obtienen experimentalmente distintas propiedades físico-químicas de interés del gasóleo: curva de destilación, relación carbono-hidrógeno, densidad en fase líquida, peso molecular e índice de rendimiento a hollín. A continuación se desarrolla un modelo de optimización que, en base a una ponderación determinada de las distintas propiedades, formule un surrogate cuyas propiedades de interés sean lo más parecidas posible a las del gasóleo. La validación experimental final de este surrogate concluye que esta metodología proporciona un buen ajuste para ambos comportamientos.

A diferencia de la mayoría de estudios encontrados en la literatura (que evalúan características de combustión en fase homogénea), en este trabajo la validación experimental de todos los surrogates (junto con otras mezclas de interés) se lleva a cabo utilizando una instalación de combustión de gotas aisladas. Puesto que la combustión del gasóleo de calefacción en aplicaciones reales se realiza mayoritariamente mediante su pulverización en sprays, se considera que la configuración de gota aislada puede proporcionar información realista acerca del comportamiento del gasóleo y sus surrogates, al retener gran parte de la física del problema. Con los resultados obtenidos se concluye que el surrogate C, que utiliza la metodología habitual, es la mezcla que mejor ajusta el comportamiento para el que se diseña. También cabe destacar que el surrogate B, que utiliza una metodología de formulación novedosa, también obtiene unos buenos resultados ajustando la característica evaporativa del gasóleo.

De cara a futuros trabajos, se considera de interés estudiar algunas modificaciones a los métodos de formulación planteados en este trabajo. Por un lado, sería interesante comprobar si una formulación semejante a la que se utiliza para el surrogate B obtiene unos mejores resultados utilizando un modelo teórico de evaporación de gotas multicomponente más completo y preciso. Por otro lado, también puede resultar de interés realizar otras formulaciones utilizando la metodología seguida para el surrogate C, pero modificando las propiedades de diseño empleadas. Por último, y a la vista de las observaciones hechas en la formulación del surrogate A sobre la proporcionalidad del nivel de hollín y la composición puede resultar interesante realizar un estudio más completo para comprobar si esto también se cumple en mezclas con diferente número y tipo de compuestos.

## 2 DEFINICIONES

En primer lugar, se definen una serie de términos utilizados con frecuencia en este documento y en el ámbito de la formulación de surrogates.

Aunque son conceptos relacionados, conviene distinguir los conceptos de **comportamiento** y **propiedad**, tal y como se utilizan en este trabajo. El primero se refiere de forma genérica a la manera de actuar que tiene un combustible en un aspecto determinado (p.ej., su evolución en un proceso de evaporación), y que puede cuantificarse en términos de una o varias propiedades (p.ej., el tiempo total de evaporación).

Se utiliza el término **combustible objetivo** para referirse al combustible cuyas propiedades van a ser emuladas por el combustible surrogate.

**Combustible surrogate** o **surrogate** es una mezcla compuesta por un pequeño número de compuestos puros que es formulado para emular las propiedades del combustible objetivo.

Se definen las **propiedades de diseño** como las propiedades del combustible objetivo que son emuladas por el combustible surrogate. Por otro lado, **valor objetivo** es el valor deseado de una propiedad de diseño dada.

Por último, cuando se habla de **paleta del surrogate** se refiere al grupo de compuestos puros que se mezclan para crear un combustible surrogate. A cada uno de estos compuestos se le denomina **compuesto de la paleta**.



### 3 INTRODUCCIÓN

A la vista está que un mundo sustentado energéticamente en la combustión tal y como se conoce hasta ahora es medioambientalmente insostenible y cada vez más caro. Por ello, es de vital importancia, además de investigar nuevas fuentes de energía, conocer con detalle los procesos y sistemas de combustión ya existentes con la finalidad de poder mejorarlos aumentando así su eficiencia, tanto a nivel energético como medioambiental.

Uno de los principales escollos para el análisis y modelado de los procesos de combustión es la dificultad de describir en detalle los complejos procesos físico-químicos que ocurren en la combustión de sustancias complejas como pueden ser la gasolina o el gasóleo. Cualquiera de estas sustancias está constituida por cientos de compuestos químicos, y esto hace imposible el modelado de procesos de combustión teniendo en cuenta la composición detallada real del combustible. Es por ello que nace la necesidad de imitar mediante otros compuestos el comportamiento de estas sustancias complejas para su estudio. Para ello se recurre a mezclas de un pequeño número de sustancias puras que emulan ciertas propiedades del combustible original; estas mezclas se denominan surrogates.

Entre otras ventajas, los surrogates hacen posible la utilización de estos combustibles en herramientas de diseño computacional (CFD) que en la actualidad son muy utilizadas en el campo del desarrollo de sistemas de combustión [1]. A nivel experimental también permiten estudiar el efecto de algunas propiedades concretas sobre los procesos físico-químicos que tienen lugar en los sistemas de combustión. Además, debido a que su composición es conocida e invariable con el tiempo, pueden ser utilizados como sustancias patrón a la hora de diseñar estrategias en equipos de combustión. No ocurre así con otros combustibles complejos como puede ser la gasolina, ya que su composición varía dependiendo del fabricante y de sus necesidades de producción.

El reto reside, por tanto, en formular adecuadamente estas mezclas para conseguir emular el comportamiento del combustible real.

A la hora de formular un surrogate que emule algún comportamiento del combustible objetivo, deben tenerse en cuenta tanto las propiedades de diseño, representativas del comportamiento emulado, que han sido utilizadas para la formulación como el método por el cual los resultados se evalúan. Ambos aspectos, metodología de formulación y de evaluación, deben ser lo más representativos posible y estar en consonancia con la aplicación real del combustible.

Habitualmente, la metodología de formulación se basa en la emulación de una serie de propiedades físico-químicas del combustible. Tanto las propiedades físicas como químicas son importantes ya que ambas tienen un papel fundamental en el proceso de combustión. Normalmente en la formulación de surrogates se incorpora una combinación de ambas.

Por un lado, a nivel físico, algunas de las propiedades que se utilizan más comúnmente son la densidad, la curva de destilación o la viscosidad y la elección de estas, está muy ligada a la aplicación final del combustible [1–4]. Por ejemplo, para combustibles cuya combustión tiene

lugar en forma de spray, unas de las propiedades físicas más relacionadas con el comportamiento de estas pequeñas gotas son la curva de destilación y la tensión superficial [5–6].

Por otro lado, a nivel químico, algunas de las propiedades de diseño que se utilizan con más frecuencia son el ratio H/C, el poder calorífico inferior o alguna propiedad indicativa de la ignición del combustible como son los números de octano y cetano, estos últimos según el combustible objetivo sea gasolina o diésel respectivamente [1–4].

En lo que respecta a la evaluación de las mezclas formuladas, esta se puede llevar a cabo en diferentes equipos dependiendo del comportamiento que se trata de emular. En bibliografía se pueden encontrar multitud de ejemplos donde para un mismo comportamiento se utilizan diferentes métodos de evaluación. Por ejemplo, en estudios donde se pretende evaluar el tiempo de retardo en la ignición es común la utilización de ‘tubos de choque’ (*shock tubes*) [7] o máquinas de compresión rápida [8]. Entre otros muchos, también se utilizan diferentes métodos de evaluación en estudios donde se pretende emular la velocidad de propagación de llama, que abarcan desde quemadores de diferentes tipos, como pueden ser de llama plana [9] o de plato perforado [10], hasta cámaras de combustión de volumen constante [11].

Como puede observarse, la gran mayoría de surrogates formulados para la emulación de características de combustión se basan en propiedades de combustión homogénea, es decir, con el combustible ya prevaporizado. Si bien estas propiedades son ciertamente muy relevantes en gran cantidad de aplicaciones prácticas, para el caso concreto de combustibles como el gasóleo C, el cual se inyecta a la cámara de combustión en forma de pequeñas gotas dentro de un spray, las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio termodinámico, de forma que la combustión que se produce en fase gaseosa está sustentada por el proceso de evaporación de la gota líquida. Este tipo de procesos presentan por tanto importantes diferencias con respecto al caso prevaporizado, y es por tanto crítico que el surrogate replique no sólo las propiedades de combustión homogénea, sino también el proceso de evaporación de la gota líquida.

En este trabajo se plantea la formulación y evaluación de tres surrogates de un combustible convencional como es el gasóleo C (gasóleo para calefacción), cada uno de ellos formulado en base a estrategias distintas y con los cuales se pretende emular el comportamiento evaporativo y el de generación de hollín desarrollado durante la evaporación de pequeñas gotas de combustible.

En lo que respecta a la evaluación, todos estos surrogates se ensayan utilizando una instalación de combustión de gotas (DCF) que emplea condiciones representativas de llamas reales (explicada en detalle en el Apartado 4.1) equipada una sonda de hollín. Este método de evaluación es novedoso ya que combina la evaluación de dos comportamientos con una instalación poco habitual para la evaluación de surrogates [12].

En lo que afecta a la metodología de formulación, en este trabajo se plantean dos enfoques diferentes. Uno de ellos utiliza parámetros intrínsecos del proceso de combustión en la instalación DCF, mientras que el otro se basa en una combinación de otras propiedades físico-

químicas más relevantes. En total se realizan dos formulaciones basadas en los parámetros de combustión y una formulación siguiendo el método usual de emulación de propiedades.

Dentro de las formulaciones creadas en base a las propiedades intrínsecas de la combustión, como aspecto novedoso que incorpora este trabajo, cabe destacar que una de estas formulaciones se diseña a partir de los tiempos de evaporación estimados para las condiciones propias del banco de ensayo utilizado para la evaluación. Es decir, a diferencia de la mayoría de trabajos de la literatura, esta formulación utiliza la misma propiedad tanto para el diseño como para la evaluación del comportamiento que trata de emular. Todo esto nos lleva a que en este trabajo se formulen tres surrogates formados por diferentes mezclas de sustancias puras, utilizando dos metodologías diferentes, y cuyo comportamiento, evaporativo y de hollín, se evalúan utilizando la instalación DCF.

Con la idea de facilitar la comprensión al lector, la descripción del desarrollo del trabajo sigue el mismo guión que se sigue en el propio proceso de formulación de los surrogates, y que se corresponde con el esquema que se muestra en la Figura 1.

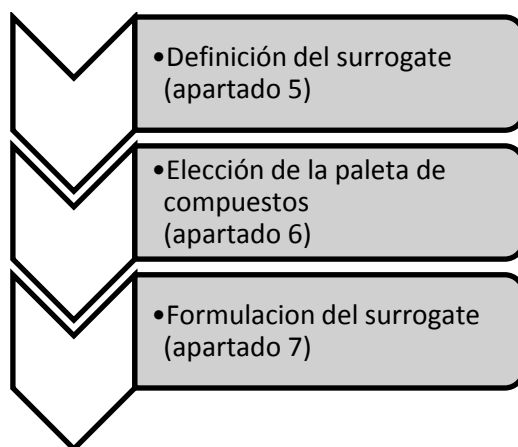


Figura 1. Esquema del proceso de formulación de un surrogate.

## 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Antes de entrar en el desarrollo de los diferentes surrogates, se describen brevemente las instalaciones con las que se lleva a cabo la evaluación de los mismos. El conocimiento del funcionamiento y de la forma de trabajar con ellas es indispensable a la hora de entender la formulación de algunos de los surrogates desarrollados en este trabajo.

### 4.1 Instalación de combustión de gotas

Para realizar los ensayos que permiten caracterizar el comportamiento evaporativo de los diferentes combustibles, se ha hecho uso de la instalación de combustión de gotas desarrollada en el LIFTEC [13].

Esta instalación proporciona información acerca del proceso de evaporación y combustión de pequeñas gotas de un combustible sometido a condiciones controladas y realistas. Durante el ensayo, las gotas de 150  $\mu\text{m}$  de diámetro inicial evolucionan en una corriente de coflujo de composición y caudal conocidos, constantes en todo momento y a una temperatura del orden de 1400°C, representativa de las condiciones en llamas reales.

La instalación consiste en un tubo vertical de cuarzo equipado en la parte superior con un quemador de gas, y en cuyo centro existe un orificio a través del cual se inyectan las gotas (Figura 2). Estas gotas son generadas utilizando un dispositivo piezoeléctrico que consiste en un tubo capilar al cual se le aplica una señal eléctrica periódica, dando lugar a un tren de gotas monodisperso. De esta forma se consigue una generación constante de gotas de un tamaño determinado por el diámetro del capilar y las características de la señal eléctrica. Una vez que las gotas son inyectadas a la cámara de combustión, utilizando un sistema de toma de imágenes se determina su tamaño para diferentes tiempos de residencia. Para seguir la evolución temporal de las gotas se toman imágenes a diferentes distancias axiales. Esto se consigue gracias a que la instalación permite el movimiento independiente entre el sistema de toma de imágenes y el de generación de las gotas.

Como se observa en la Figura 2, la instalación cuenta con dos cámaras. La cámara 1 es la que se utiliza para realizar la medición del tamaño y velocidad de las gotas. Frente a ella tiene colocada una luz LED que permite tomar fotos muy nítidas de la sombra que genera la gota, sobre las que se realiza la medición del tamaño (ver Figura 3). En cambio, la cámara 2 tiene un campo de visión más amplio, para tomar fotografías de la traza completa de la llama que generan las gotas hasta su consumo total, registrando únicamente la emisión natural de la llama (ver Figura 4).

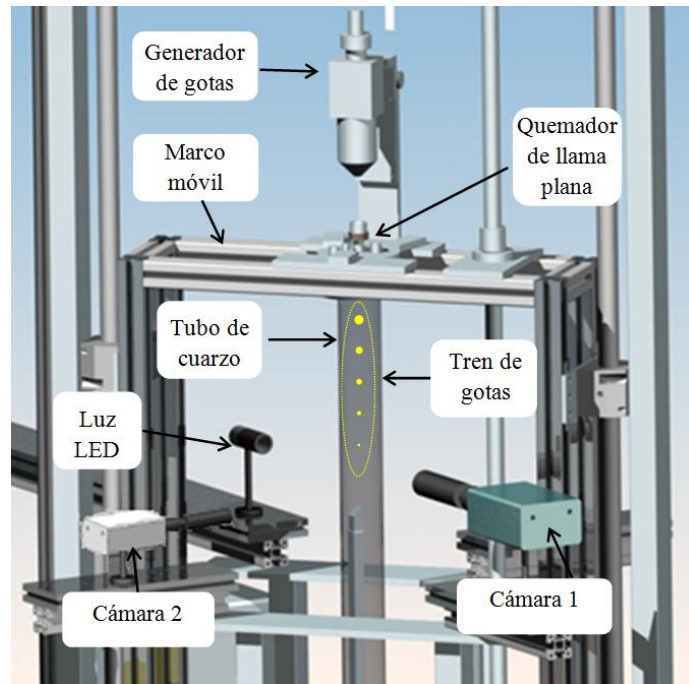


Figura 2. Esquema de la instalación de combustión de gotas del LIFTEC (extraído de [13]).

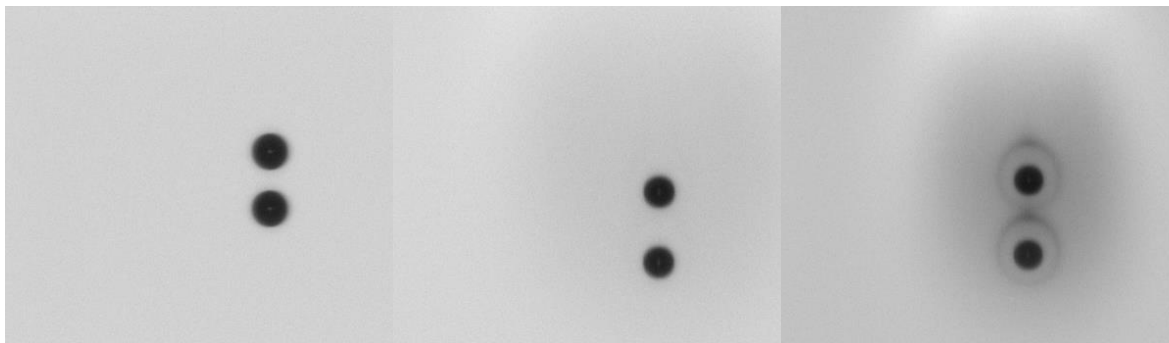


Figura 3. Ejemplo de imágenes que se toman con la cámara 1. Imágenes con doble exposición, con una separación de  $500 \mu s$  entre ambas instantáneas.



Figura 4. Ejemplo de imágenes que se toman con la cámara 2. El tiempo de exposición es de 200 ms, correspondiente a la inyección de 5 gotas (frecuencia de generación de 25 Hz).

En nuestro caso concreto, para estudiar el comportamiento evaporativo de las gotas, las condiciones de concentración de la corriente de coflujo deben ser necesariamente del 0% de oxígeno, para que no se produzca la combustión del vapor combustible, que alteraría el campo de temperaturas alrededor de la gota. El caudal del coflujo está por tanto determinado por los productos de la combustión completa de 104 lN/h de metano con el caudal de aire estequiométrico, acompañado de un flujo de purga de 0,5 lN/h de nitrógeno. El tamaño inicial de las gotas que se han estudiado es de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ . Los resultados que se obtienen directamente del ensayo de cualquier combustible en la instalación DCF se muestran en la Figura 5 y Figura 6.

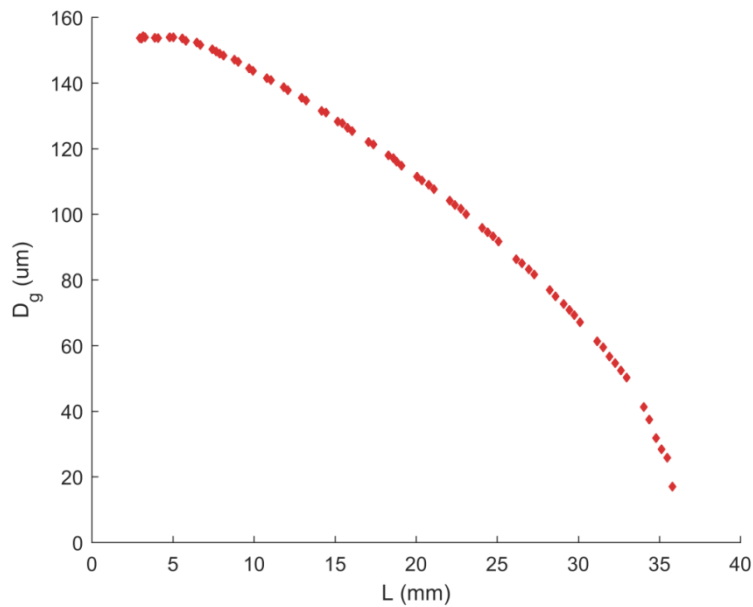


Figura 5. Ejemplo de curva de evolución de tamaños de gota medidos en un ensayo en la instalación DCF.

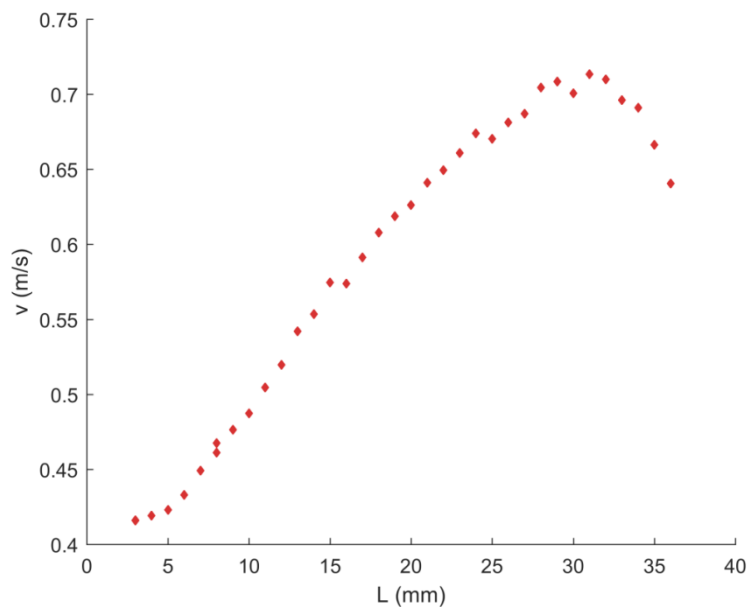


Figura 6. Ejemplo de curva de evolución de la velocidad con la posición de la gota.

Debido a dificultades experimentales, los diámetros iniciales de las gotas no son idénticos para los diferentes experimentos. Sin embargo, esto no introduce ningún error dado que el análisis se realiza en términos de diámetros y tiempos adimensionales, normalizados con el diámetro inicial. Siguiendo el procedimiento habitual en este tipo de estudios, la visualización final de los resultados se realiza en términos de diámetro al cuadrado frente a tiempo de residencia, dado que en condiciones ideales la superficie de la gota se reduce de forma lineal a lo largo del tiempo (lo cual es consistente con el hecho de que el proceso de evaporación tiene lugar en la superficie de la gota).

El eje de abscisas se transforma de las unidades que directamente se miden en el ensayo, convirtiendo la posición de la gota en el tiempo de residencia de la gota desde que es inyectada, utilizando para ello la velocidad que experimentan las gotas a lo largo de su trayectoria (ver Figura 6). Esta velocidad se conoce gracias a la doble exposición de las fotografías mostradas en la Figura 3, conocido el desfase entre ambas exposiciones y la distancia recorrida por la gota en ese intervalo temporal se puede calcular fácilmente la velocidad de la gota. Además también se normaliza el eje utilizando el diámetro inicial de cada ensayo. Todo esto nos permite presentar los resultados tal y como aparecen en la Figura 7.

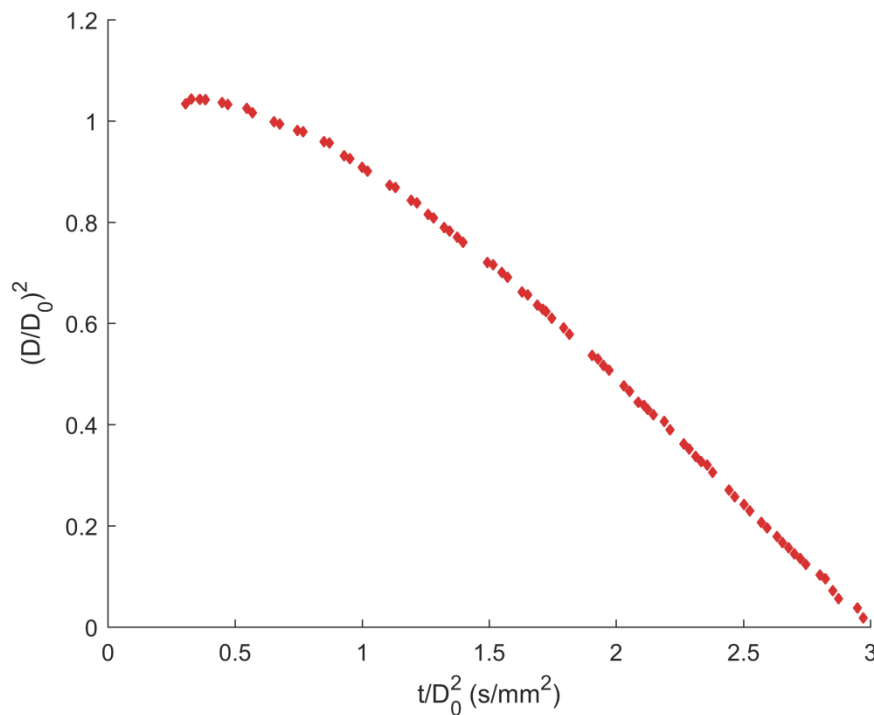


Figura 7. Ejemplo de curva de evolución del diámetro de gota con el tiempo, en términos de variables normalizadas.

## 4.2 Sonda de muestreo de hollín

Para caracterizar el nivel de formación de hollín de los diferentes combustibles, durante la realización de este trabajo se ha desarrollado un sistema y un procedimiento de medición.

El sistema utilizado para captar el hollín se acopla a la instalación de combustión de gotas que se observa en la Figura 2, y consiste en una sonda cilíndrica metálica de un diámetro

ligeramente inferior al del tubo de cuarzo y en cuya parte superior se ha instalado una malla metálica que sirve de soporte a un filtro de microfibras de cuarzo. En la parte inferior de la sonda se conecta un sistema de vacío que permite aspirar gases a través de ésta, haciéndolos pasar por el filtro, donde queda retenida cualquier partícula presente en el flujo.

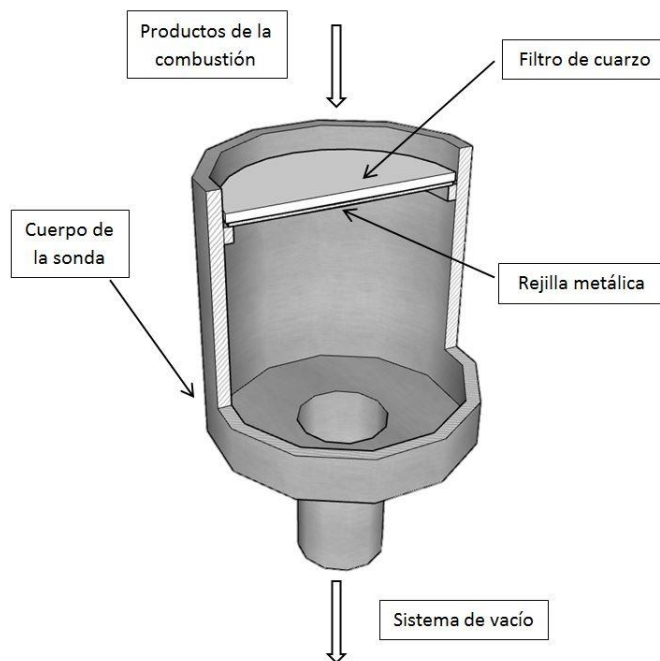


Figura 8. Esquema de la sonda de captación de hollín.

El procedimiento para determinar la tasa de producción de hollín consiste en introducir la sonda por la parte inferior de la instalación de gotas unos centímetros, aspirar durante un tiempo determinado el conjunto de gases y hollín que circulan y finalmente pesar la cantidad de hollín recogido sobre el filtro.

Al existir condiciones reductoras en el coflujo (condición 0%  $O_2$ ), todo el hollín formado cae por gravedad y sin oxidarse. Este procedimiento no sería adecuado para condiciones con oxígeno, ya que el hollín se iría consumiendo dentro del tubo de cuarzo a la par que se genera.

El hollín generado cae a lo largo del eje central del cilindro, por lo que se asegura una captación del 100% del hollín incluso para caudales de aspiración inferior al caudal del coflujo. En nuestro caso se ha utilizado un caudal nominal de aspiración de 400 lN/h, suficiente para que la totalidad del hollín generado se recoja sobre el filtro. Además, se registra el tiempo que dura este ensayo para posteriormente conocer la tasa de producción de hollín propio del combustible. Este tiempo debe ser el necesario para obtener una cantidad suficiente de hollín para poder pesarlo con suficiente exactitud y, por tanto, depende de la tasa de formación de hollín de cada combustible, siendo necesario un mayor tiempo para los combustibles que generan poco hollín. Para los diferentes combustibles se han utilizado tiempos de ensayo que van de 10 a 20 minutos.

Una vez concluido el ensayo, el filtro con el hollín se introduce en un horno a 100°C para eliminar todo resto de agua que haya podido captar el conjunto filtro-hollín. Pasadas 24 horas,



estos elementos se introducen en un desecador con gel de sílice para su traslado hasta una balanza analítica de precisión, evitando así que en el trayecto pueda captar humedad del ambiente. Finalmente se pesan y anotan los pesos de los conjuntos filtro-hollín. Previamente, antes de cada ensayo, cada filtro a utilizar se pesa siguiendo este mismo procedimiento. Conocidos ambos pesos, por diferencia se obtiene la masa de hollín recogida durante el ensayo.

Conociendo el tamaño inicial de la gota, la frecuencia de generación de gotas y el tiempo que ha durado el ensayo se determina el volumen de combustible inyectado. A partir de este dato, la densidad del combustible y el peso de hollín recogido, se calcula un valor característico de generación de hollín del combustible, en términos de gramos de hollín producido por cada gramo de combustible inyectado.

## 5 DEFINICIÓN DEL SURROGATE

En este trabajo se decide utilizar gasóleo C como combustible objetivo por dos motivos principales.

Por un lado, es un combustible que se ha estudiado ampliamente en el grupo de investigación y por tanto se dispone de una importante cantidad conocimientos y datos experimentales previos.

Por otro lado, es un combustible de uso muy habitual. En el año 2015 supuso un 27,5% del total de las fuentes de energía utilizadas para calefacción en España [14], y por ello es crucial conocer con detalle su proceso de combustión para abordar cualquier desarrollo de nuevos sistemas que lo consuman de una manera más eficiente y sostenible. Además, al tratarse de un combustible de uso muy extendido, se considera que los resultados obtenidos pueden tener una relevancia significativa, tanto desde el punto de vista tecnológico como científico, dado que puede aportar nuevos resultados de utilidad p.ej. para el desarrollo y validación de modelos de combustión.

Antes de pasar a formular cualquier mezcla es importante definir cuáles son los objetivos que ha de cubrir el surrogate.

Como la combustión es un proceso muy complejo donde entran en juego multitud de factores, resulta imposible formular un surrogate que emule con suficiente precisión la totalidad de características del combustible objetivo. Debido a esto, es preciso seleccionar el conjunto serie de propiedades y/o comportamientos que se consideran más representativos y se quieren emular, el resto de factores han de obviarse.

El gasóleo C habitualmente se quema pulverizado en calderas, tanto industriales como domésticas. Es además un combustible que genera una importante contaminación por partículas, fundamentalmente debido a su elevado contenido en hidrocarburos aromáticos. Por estos motivos, los dos comportamientos que se han considerado clave para emular el proceso de combustión del gasóleo son los relacionados con el proceso de evaporación de las gotas y la generación de hollín.

En los siguientes apartados, se plantean diferentes formulaciones que pretenden emular estos comportamientos basándose en dos metodologías diferentes. Una utiliza propiedades intrínsecas de la combustión, como pueden ser la cantidad de hollín generado o el tamaño de la llama, y otra que busca reproducir ciertas propiedades físico-químicas propias del combustible, que se conoce que tienen cierta relación con el proceso de combustión, como son la densidad o el peso molecular.

### 5.1 Formulación en base a propiedades de la combustión

A la hora de formular surrogates en base a propiedades propias de la combustión se decide dividir el problema en dos partes. Se formulan dos surrogates que individualmente emulan dos

comportamientos diferentes, orientados respectivamente al comportamiento de las gotas en el proceso de evaporación y a la tasa de generación de hollín.

### 5.1.1 Surrogate A: formación de hollín

Este surrogate trata de emular la cantidad de hollín que genera el gasóleo C en el proceso de evaporación de gotas de pequeño tamaño sometidas a condiciones reductoras y de alta temperatura.

Para realizar esta formulación es necesario disponer de un parámetro indicador del nivel de hollín, a partir del cual implementar un método de optimización que permita, por un lado, predecir el valor que este parámetro tendrá en las diferentes mezclas de la paleta de compuestos y, por otro, seleccionar la mezcla óptima que minimice la diferencia respecto al valor de esta propiedad para el combustible objetivo.

#### 5.1.1.1 Índices de formación de hollín

Revisando bibliografía se pueden observar diferentes fuentes donde aparecen parámetros indicadores del nivel de hollín de una sustancia. Ejemplo de ellos son el punto de humo “*smoke point*” (SP) o el “*threshold sooting index*” (TSI) que deriva del anterior [15]. El problema que existe con su utilización como parámetro característico es que no se conoce ningún método que permita relacionar los valores de estos parámetros con la composición del combustible. Por esto se desestima la utilización de cualquiera de estos parámetros para realizar la formulación.

Otro parámetro que se ha propuesto como indicador de la formación de hollín es el índice de rendimiento a hollín “*yield sooting index*” (YSI), un parámetro definido por *Haller and Pfeifferle Lab Group* en 2007 [16] y que proporciona una medida del hollín basada en la máxima fracción en volumen de hollín medida en una llama con coflujo de metano/aire sin premezcla, utilizando metano dopado con 1000 partes por millón (ppm) del combustible que se está ensayando. El parámetro YSI queda definido según la ecuación (1), donde C y D son parámetros específicos del instrumento de medida de tal forma que el YSI del n-hexano sea 30 y el del benceno 100 y donde  $f_{v,max}$  es la fracción en volumen máxima de hollín medida en el ensayo.

$$YSI = C \times f_{v,max} + D \quad (1)$$

A diferencia del SP y el TSI, el YSI nos permite disponer de un índice que puede relacionarse con la composición de una mezcla de compuestos (ver ecuación (2)). Además, existe una amplia base de datos que cuenta con información acerca del YSI de 447 sustancias diferentes. Esto nos permite conocer las características en lo que a hollín se refiere de un gran número de compuestos convirtiéndolos así a todos ellos en candidatos para formar parte de la paleta del surrogate.

### 5.1.1.2 Valor objetivo

Para poder implementar un modelo de optimización que nos permita seleccionar la mezcla que mejor ajusta el valor característico del gasóleo, primero es necesario conocer este valor.

Al no disponer del equipo experimental necesario para conocer este valor objetivo, se estima a partir de la composición del gasóleo (Anexo A), la base de datos de YSI [17] y la ecuación (2) que nos permite estimar el valor de YSI en mezclas de sustancias cuyo parámetros YSI es conocido [18].

$$YSI_m = \sum_{i=1}^n x_i \times YSI_i \quad (2)$$

Donde  $YSI_m$  es al valor de YSI de la mezcla,  $x_i$  el porcentaje en peso el compuesto  $i$  y  $YSI_i$  el valor de YSI para el compuesto puro  $i$ . La composición de la muestra se conoce gracias a un ensayo GC-MS que se realiza en el Instituto de Carboquímica.

Una vez cotejada la composición del gasóleo (Anexo A) con la base de datos de YSI [17] se puede comprobar que no se conoce el YSI para todas las sustancias presentes en el gasóleo y por ello se recurre a una serie de aproximaciones (Anexo B) que permiten estimar un valor de YSI para el gasóleo, que se utilizará como valor objetivo para el procedimiento de optimización.

Con la finalidad de tener información sobre la consistencia de las estimaciones, resulta de interés conocer los valores asociados a la familia de los combustibles diésel. Los combustibles FD9A y CFA con los que se ha comparado nuestra muestra en la Tabla 1 son combustibles diésel para automoción y, como se comprueba (y cabía esperar), el YSI de estos es menor que el del gasóleo de calefacción, ya que presentan diferencias significativas de composición (p.ej., contenido en aromáticos) que es de esperar que reduzcan de forma importante su tendencia a la formación de hollín.

Tabla 1. Tabla comparativa para el valor de YSI de diferentes combustibles tipo diesel.

Combustible	Gasóleo C (Objetivo)	FD9A	CFA
YSI	182,54	111,4	122,2

### 5.1.1.3 Modelado y optimización

Una vez conocido el valor al cual debe converger la solución que arroje nuestro modelo se implementa el modelo de optimización, utilizando MATLAB como herramienta de programación.

El cálculo de la propiedad en función de la composición se hace a partir de la ecuación (2) y en su ejecución el programa calcula los valores de YSI que tendrían las mezclas consideradas de la paleta del surrogate. Para el cálculo se discretiza la fracción másica en 100 partes, permitiendo así predecir el YSI de todas las posibles mezclas con variaciones del 1% respecto del total de la mezcla.

Para poder elegir la mezcla óptima es preciso seleccionar una función error, que se ha definido según la ecuación (3). La mezcla seleccionada, que posteriormente se evaluará experimentalmente, será aquella que minimice este error.

$$error_{YSI} = \left( \frac{YSI_{objetivo} - YSI_{estimado}}{YSI_{objetivo}} \right)^2 \quad (3)$$

### 5.1.2 Surrogate B: comportamiento evaporativo

Con la formulación de este surrogate se pretende obtener una mezcla de combustibles puros que emule la evolución del tamaño de pequeñas gotas de gasóleo C en su proceso de evaporación.

Como idea novedosa que incorpora este trabajo y a diferencia del resto de surrogates, esta formulación se plantea en base a una serie parámetros de diseño comunes a los métodos de formulación y evaluación. Es decir, los mismos parámetros que sirven para evaluar el comportamiento evaporativo del surrogate son los que se utilizan para su formulación previa.

Puesto que la combustión del gasóleo de calefacción tiene lugar en forma de pequeñas gotas de combustible, una característica muy importante a la hora de estudiar y diseñar sistemas de combustión es la evolución que estas gotas van a tener una vez que son inyectadas en el sistema, es por ello que se plantea este surrogate.

Para estimar la propiedad objetivo que debe emular el surrogate, es necesario simular la evolución de la gota en el ambiente de alta temperatura existente en la DCF mediante modelos matemáticos.

#### 5.1.2.1 Modelo de evaporación de gotas

Modelar el proceso de evaporación de gotas al completo es una tarea muy compleja ya que hay multitud de factores que entran en juego a la vez. Esta tarea puede facilitarse en cierta medida si se tratan de forma simplificada ciertos aspectos del comportamiento de la gota. Multitud de autores han desarrollado modelos, más y menos complejos, que utilizan diferentes simplificaciones como pueden ser que la temperatura dentro de las gotas es uniforme o que no existe transferencia de calor por radiación.

En este trabajo se ha utilizado un modelo evaporación basado en las siguientes hipótesis:

- La gota está formada por un único componente.
- La gota mantiene su simetría esférica durante toda su vida.
- La gota se encuentra aislada en un medio infinito.
- La fase gaseosa está en estado quasi-estacionario.
- No hay radiación, ni efecto de Soret o Dufour.
- El vapor y el líquido están en condiciones de equilibrio.
- En el medio alejado de la gota, los gases tienen comportamiento de gas ideal.

### 5.1.2.2 Extensión del modelo de evaporación de gotas

El principal problema que tiene este modelo como herramienta para la formulación de surrogates es que simula la evaporación de gotas constituidas únicamente por un solo componente. Tratar de simular el comportamiento evaporativo de un combustible real como el gasóleo, constituido por cientos de compuestos, únicamente con una sustancia es prácticamente imposible si se quiere que los resultados sean todo lo buenos que se pretende. Por ello se plantea la formulación de surrogates formados por más de una sustancia. Ello implica que no es posible la utilización del modelo definido en el apartado 5.1.2.1 tal y como ahí aparece descrito, y es necesario ampliar su alcance para poder simular mezclas multicomponentes.

Para poder utilizar este modelo en la formulación de surrogates multicomponente se han utilizado una serie de reglas de mezcla, que pueden verse en la Tabla 2, y que permiten estimar las propiedades de las mezclas que es necesario conocer para realizar la simulación del proceso de evaporación de las gotas. Por tanto, el modelo ha sido ampliado de tal forma que supone que la gota que se simula se comporta como una gota monocomponente con unas propiedades promedio, propias de la mezcla, y cuya composición se mantiene invariable dentro de la gota, tanto temporal como espacialmente (lo que se conoce como límite de difusión).

Tabla 2. Reglas de mezcla utilizadas en el modelo de evaporación de gotas ampliado.  
X<sub>i</sub> e Y<sub>i</sub> las fracciones molar y másica, respectivamente, del compuesto i.

<b>Densidad</b>	$\rho = \frac{1}{\sum(Y_i/\rho_i)}$	[19]
<b>Capacidad calorífica</b>	$Cp = \sum(Y_i \cdot Cp_i)$	[19]
<b>Conductividad térmica líquido</b>	$\lambda_l = \lambda_1 \cdot y_1 + \lambda_2 \cdot y_2 - 0,72 \lambda_1 - \lambda_2 y_1y_2$	[20]
<b>Conductividad térmica vapor</b>	$\lambda_v = \sum(X_i \cdot \lambda_{v,i})$	
<b>Calor latente de vaporación</b>	$L_v = \sum(Y_i \cdot L_{v,i})$	[19]
<b>Presión de vapor</b>	$P_v = \sum(X_i \cdot P_{v,i})$	
<b>Peso molecular</b>	$P_m = \sum(X_i \cdot P_{m,i})$	
<b>Volumen molecular</b>	$V_m = \sum(X_i \cdot V_{m,i})$	

### 5.1.2.3 *Parámetros característicos de la evaporación*

El modelo proporciona una descripción completa de la evolución del tamaño de las gotas en el sistema simulado y en las condiciones deseadas. Ahora bien, a la hora de poder formular un surrogate que emule este comportamiento es necesario parametrizar el comportamiento de estas gotas. Como puede verse en la Figura 9, en la evolución de las gotas se distinguen dos regiones diferenciadas. Una primera zona inicial donde el tamaño de gota apenas varía y otro posterior donde la gota se consume a un ritmo aproximadamente constante. Por ello el comportamiento de las gotas se define con dos parámetros diferentes, cada uno propio de cada región.

Un primer parámetro, denominado tiempo de calentamiento ( $t_c$ ) que es característico de la primera región en la evolución de las gotas, correspondiente al transitorio de calentamiento inicial. Y un segundo parámetro, representativo del ritmo al que se está consumiendo la gota en su zona cuasi-estacionaria, y que hace referencia al tiempo para el cual la superficie de la gota se ha reducido a la mitad de su valor inicial ( $t_{50}$ ). La representación gráfica de ambos tiempos se muestra en la Figura 9, donde el eje de ordenadas representa el diámetro normalizado al cuadrado y el eje de abscisas el tiempo normalizado. De acuerdo con la llamada ley  $D^2$  de combustión de gotas, bajo ciertas suposiciones, y tras el transitorio de calentamiento inicial de la gota, el  $D^2$  se reduce linealmente con el tiempo, con una pendiente constante conocida como tasa de evaporación.

Para obtener  $t_c$ , primero se ajustan a la ecuación de una recta por mínimos cuadrados los datos de tiempo y diámetro normalizado entre los valores de diámetro normalizado 0.2 y 0.8, de forma que se capture de la forma más fiel posible el comportamiento evaporativo de la gota durante esa zona cuasi-estacionaria. Finalmente,  $t_c$  es el valor de tiempo normalizado que esta ecuación proporciona para un diámetro normalizado de 1.

El parámetro  $t_{50}$  es la diferencia entre el tiempo normalizado para el cual el diámetro normalizado de la gota es igual a 0,5 y el  $t_c$ . De esta forma se calculan dos parámetros independientes entre sí, cada uno representativo de una región característica de la evaporación de las gotas, y que en conjunto describen bien el comportamiento de la sustancia.

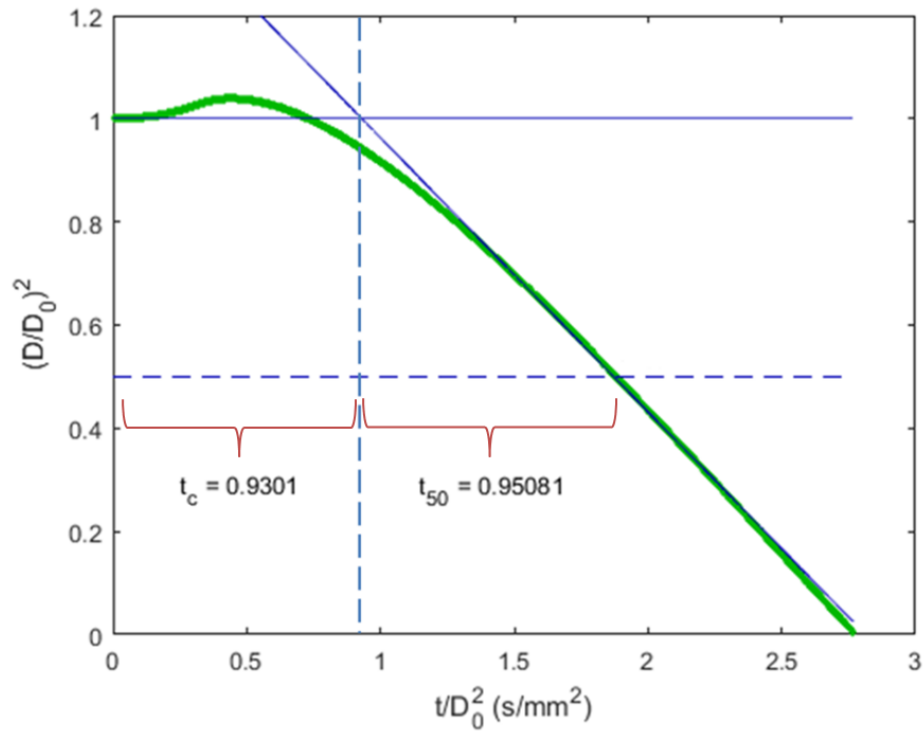


Figura 9. Ejemplo de una simulación en la que se representa el cálculo de  $t_c$  y  $t_{50}$  para una gota de 150  $\mu\text{m}$  de hexadecano.

#### 5.1.2.4 Calibración del modelo

Formular en base al modelo teórico sin validarlo experimentalmente es muy arriesgado, y por ello se realiza una validación del modelo mediante los resultados experimentales de la instalación DCF del LIFTEC. Las condiciones en las que se realiza, tanto la simulación como el experimento, son 0% de oxígeno en el ambiente y una temperatura inicial de las gotas de 22°C. Para ello se utiliza como sustancia patrón hexadecano por ser un alcano de referencia y de propiedades bien conocidas.



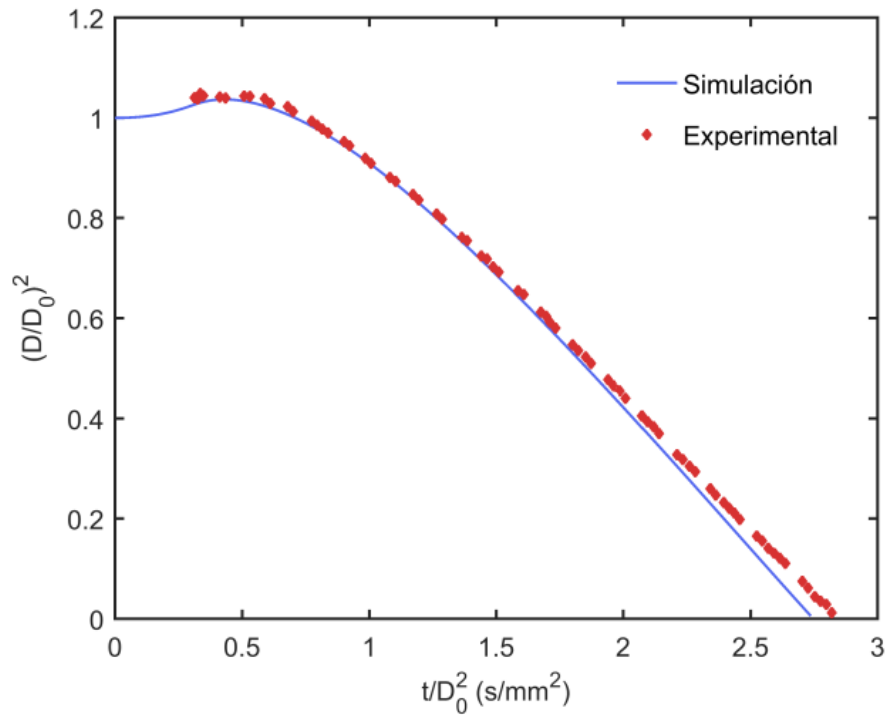
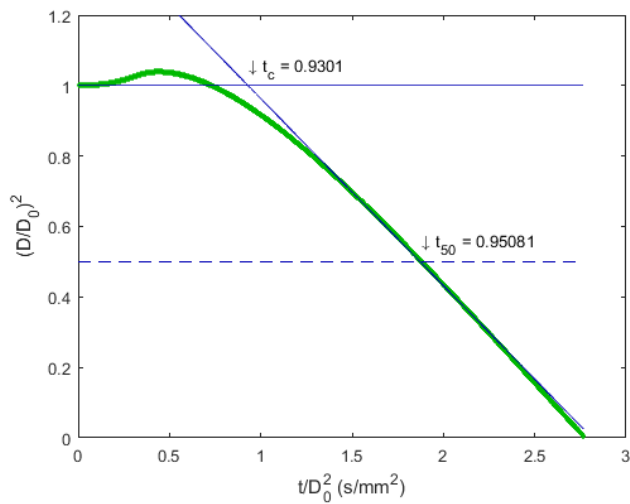
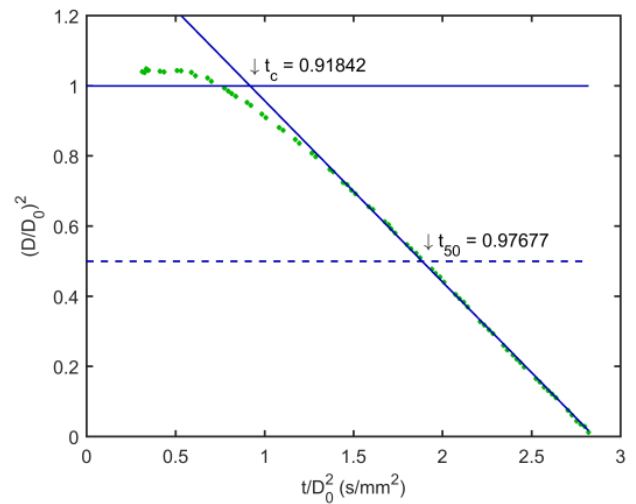


Figura 10. Resultados experimentales y del modelo para el proceso de evaporación de gotas de 150  $\mu\text{m}$  de hexadecano a 22°C.



a) Modelo teórico



b) Resultado experimental

Figura 11. Representación gráfica de los tiempos característicos extraídos para el hexadecano.

En la Figura 10 se puede observar que, para el caso estudiado, los resultados tanto de la simulación como del estudio experimental son muy similares, aunque no exactamente iguales.

Con la finalidad de subsanar estas pequeñas diferencias se ha propuesto realizar una calibración entre ambas series de resultados. Para ello, como puede verse en la Figura 11, se calculan los tiempos característicos en ambos casos y se determinan dos factores de calibración que permiten pasar los datos del entorno simulado al experimental y viceversa.

$$\frac{t_c|_{exp}}{t_c|_{modelo}} = 0.9874 \quad (4)$$

$$\frac{t_{50}|_{exp}}{t_{50}|_{modelo}} = 1.0273 \quad (5)$$

Como puede verse, ambos parámetros de calibración son muy cercanos a la unidad y esto es debido a que los resultados obtenidos por el modelo y en el ensayo son semejantes.

Durante todo el trabajo se supone que estos parámetros son constantes para todas las sustancias utilizadas y temperaturas iniciales de las gotas. En el Anexo C se indaga en la influencia que estos aspectos pueden tener sobre el factor de calibración.

#### 5.1.2.5 Valores objetivo

Para poder seleccionar la composición de la mezcla de sustancias que mejor ajusta el comportamiento evaporativo del gasóleo C primero debe conocerse valor de los tiempos característicos de este combustible.

Para ello se somete a este combustible a un ensayo en la instalación de combustión de gotas, empleando las mismas condiciones utilizadas para realizar la calibración.

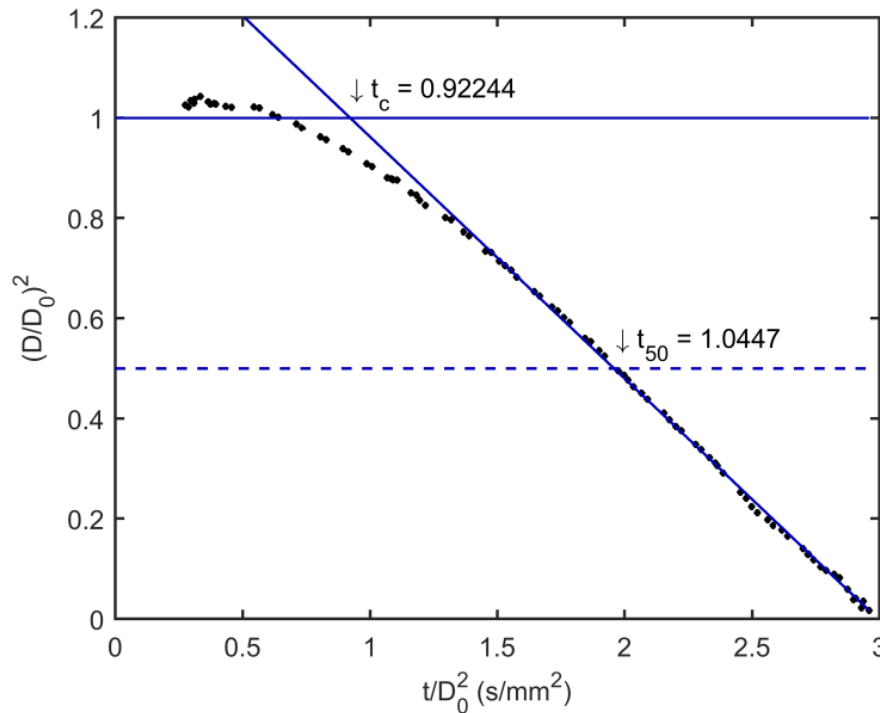


Figura 12. Representación gráfica de los datos obtenidos en el ensayo de gasóleo C en la instalación DCF.

En la Figura 12 se aprecian los resultados obtenidos del experimento y los tiempos característicos propios de este. Con la finalidad de poder comparar resultados experimentales y simulados, se decide referenciar todos los tiempos característicos a la misma base utilizando para ello los parámetros de calibración calculados en el apartado 5.1.2.4. Puesto que se

realizan un gran número de simulaciones y tan solo es necesario realizar un ensayo para conocer el tiempo característico del gasóleo, se utiliza como base de referencia el modelo. Por ello, se aplican los parámetros de calibración a los tiempos característicos del gasóleo, de forma que los valores objetivo (columna “Experimental corregido” en Tabla 3) difieren ligeramente de aquellos presentados en la Figura 12.

En la Tabla 3 se presentan los tiempos característicos de gasóleo referidos a ambas bases. Por todo ello, los valores objetivo a la hora de ejecutar el modelo de optimización de la mezcla serán los que se presentan en la columna “Experimental corregido”.

Tabla 3. Tiempos característicos del gasóleo C a una temperatura inicial de 22°C.

	Experimental	Experimental corregido
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,9224	0,9342
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1,0447	1,0169

### 5.1.2.6 Optimización

Una vez calculado el valor objetivo de los tiempos característicos del gasóleo, se implementa un modelo de optimización en MATLAB, tanto para simular el proceso de evaporación como para seleccionar la mezcla que mejor ajusta el comportamiento del gasóleo. Para esto último es necesario definir previamente los errores de los tiempos característicos. Como realmente se pretende ajustar el comportamiento evaporativo global de las gotas de gasóleo, tanto debido al periodo de calentamiento como al de evaporación propiamente dicha, se realiza la optimización respecto del error total definido en la ecuación (8) como suma de los errores parciales definidos en las ecuaciones (6) y (7).

$$error_{t_c} = \frac{t_{c,simulación} - t_{c,objetivo}}{t_{c,objetivo}} \times 100 \quad (6)$$

$$error_{t_{50}} = \frac{t_{50,simulación} - t_{50,objetivo}}{t_{50,objetivo}} \times 100 \quad (7)$$

$$error_{total} = |error_{t_c}| + |error_{t_{50}}| \quad (8)$$

## 5.2 Surrogate C: formulación multicaracterística

Es la metodología de formulación que más habitualmente se utiliza, si atendemos a la bibliografía. Se basa en emular varias propiedades físico-químicas características del combustible objetivo, que se espera que en condiciones reales de combustión tenga un comportamiento general semejante al del surrogate definido esta manera.

El grado de éxito logrado con la definición de este surrogate deberá valorarse en función de su capacidad para emular las condiciones reales de combustión, que aquí se evaluarán en términos de tiempos de evaporación y tasa de generación de hollín.

El éxito a la hora de conseguir que un surrogate formulado por esta metodología que ajuste un comportamiento en concreto las propiedades viene determinado por las propiedades seleccionadas para el diseño. A la hora de seleccionarlas ha de tenerse en cuenta que debe existir una relación estrecha entre éstas y el comportamiento a emular. Por ejemplo, para emular la capacidad antidetonante de una gasolina, cabe esperar que si se utiliza el número de octano como propiedad de diseño se consigan buenos resultados, pero posiblemente utilizando la densidad no se consigan, ya que no parece haber una relación directa entre la capacidad antidetonante y la densidad. Algunas propiedades que sí parecen tener relación con las características de combustión en fase homogénea son el ratio H/C con la temperatura de la llama o el peso molecular con las propiedades difusivas, entre otros ejemplos [12].

Podría pensarse que, tanto en cuanto mayor sea el número de propiedades de diseño, mejor se ajustará el comportamiento deseado, pero no tiene por qué ser así. Hay que tener en cuenta también que la utilización de un mayor número de propiedades de diseño hace que sea más complicado aproximar de igual forma todas ellas a las propiedades objetivo. Por ejemplo, el ajustar la densidad con una mezcla de dos sustancias puede ser sencillo e incluso puede hacerse con mucha precisión, pero ajustar además el peso molecular y la viscosidad, todo ello en conjunto, seguramente plantee mayores problemas y requiera la adición de un mayor número de compuestos a la paleta del surrogate. Por ello, parece adecuado ponderar cada propiedad en función de la importancia que esta tenga sobre el comportamiento a emular y, sobre todo, lo más importante es seleccionar las propiedades más relevantes en el proceso.

## **5.2.1 Elección de parámetros característicos**

Los parámetros de diseño de esta formulación se han elegido inicialmente a partir de trabajos realizados por otros autores, pero finalmente se seleccionan tras realizar un estudio de las posibles interacciones existentes entre las diferentes propiedades barajadas (Anexo D).

Los parámetros que se ha considerado incluir para emular el comportamiento evaporativo y de generación de hollín propios del gasóleo C son: curva de destilación, relación entre átomos de carbono e hidrógeno, densidad en fase líquida, peso molecular e índice de rendimiento a hollín (YSI).

Por un lado, dos de estas propiedades parecen tener una clara influencia sobre el comportamiento final deseado. La curva de destilación sobre el comportamiento evaporativo y el YSI sobre la cantidad de hollín generada.

Por otro lado tenemos la densidad, la relación carbono-hidrógeno y el peso molecular, propiedades más comunes y ampliamente utilizadas en bibliografía. Con ellas se pretende caracterizar en términos generales, tanto física como químicamente, el combustible original. Además cabe destacar la gran influencia que la densidad tiene sobre el proceso de evaporación de las gotas y la relación carbono-hidrógeno sobre la generación de hollín y el poder calorífico. A todo ello hay que sumar que el peso molecular tiene relación con la capacidad difusiva de la sustancia, propiedad que afecta a ambos comportamientos.

### 5.2.2 Valores objetivo

Para llegar a conocer todos los valores objetivo de las propiedades de diseño ha sido necesario utilizar diferentes equipos instrumentales.

La obtención de la curva de destilación del gasóleo se lleva a cabo en el Instituto de Carboquímica, utilizando un equipo de destilación simple en condiciones atmosféricas con condensador total (ver Figura 13). Para conocer tanto el peso molecular como con la relación carbono-hidrógeno también se recurre al Instituto de Carboquímica ya que es necesaria la utilización de un equipo de cromatografía de gases y espectroscopía de masas (GC-MS) junto a las ecuaciones (13) y (14). Finalmente, la densidad del gasóleo se mide mediante un densímetro común de vidrio.

Como para poder optimizar el surrogate es necesario simular teóricamente la destilación de distintas mezclas, el experimento por el cual se obtiene dicha curva del combustible objetivo (gasóleo) debe ser lo más representativo posible de las condiciones teóricas en las que se basará el modelo teórico de destilación. Por ello, se decide tomar la temperatura del líquido en el calderín, porque es la temperatura más representativa del equilibrio entre fases [21].

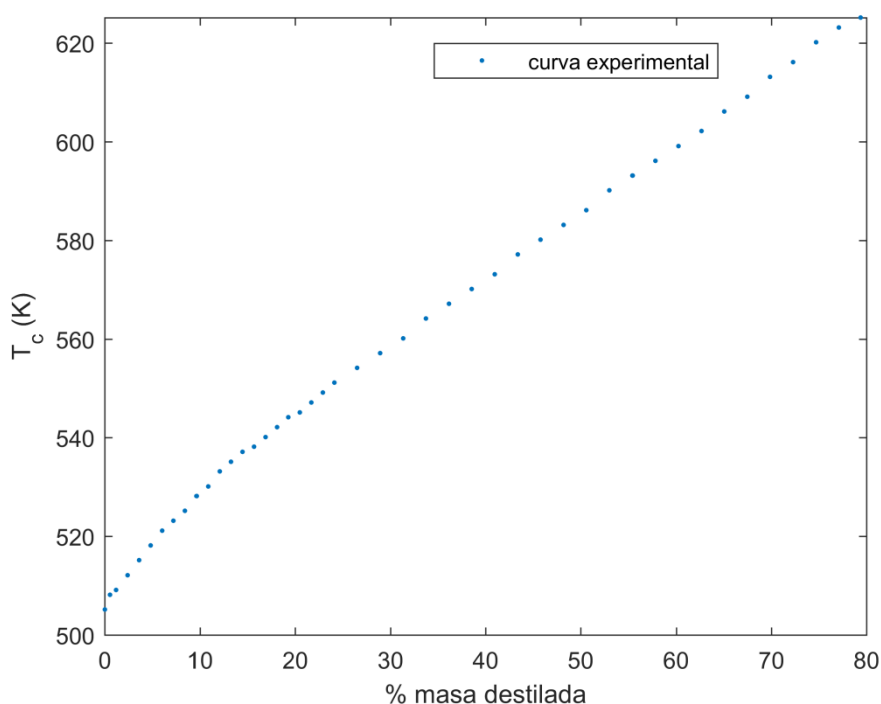


Figura 13. Curva experimental de destilación del gasóleo C analizado donde se representa la temperatura del calderín frente al porcentaje de masa destilado.

Los valores objetivo obtenidos experimentalmente para todas las propiedades de diseño del gasóleo C se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores objetivo de las diferentes propiedades de diseño utilizadas en la formulación.

Propiedad	Gasóleo C (Objetivo)
Curva de destilación	Ver Figura 13
Relación C/H	0,57
Peso molecular	208,43 g/mol
Densidad líquida	861 kg/m <sup>3</sup>
YSI	182,54

### 5.2.3 Estimación teórica de las propiedades de diseño

Para poder seleccionar la composición de la mezcla que mejor ajusta las propiedades de diseño del gasóleo al valor objetivo, en primer lugar es necesario estimar las propiedades de las mezclas. A continuación se describen las ecuaciones que se han utilizado para calcular cada propiedad.

#### 5.2.3.1 Curva de destilación

Para la estimación de la curva de destilación se simula una destilación ideal discontinua con condensador total sin reflujo donde se cumplen las leyes de Raoult, de Antoine y de los gases ideales.

El procedimiento utilizado para calcular dicha curva de destilación parte de la obtención del punto de burbuja para la mezcla inicial. Esto nos permite conocer la temperatura del líquido y de los vapores, que en el modelo ideal es la misma, y las fracciones molares del vapor en equilibrio con el líquido. Al tratarse de una mezcla multicomponente, para conocer el valor de la temperatura de burbuja se necesita trabajar iterativamente con la ecuación de Antoine y la expresión del equilibrio líquido-vapor que viene determinada por las leyes de Raoult y Dalton.

$$\log_{10} P_i^0 = A - \frac{B}{C + T} \quad (9)$$

$$P_i = x_i P_i^0 \quad (10)$$

$$P_i = y_i P_{total} \quad (11)$$

$$y_i = \frac{P_i^0}{P_{total}} x_i \quad (12)$$

Donde en la ecuación (9) A, B y C son los parámetros de Antoine de cada sustancia, T es la temperatura y  $P_i^0$  es la presión de vapor de equilibrio de la sustancia i, en la ecuación (10)  $x_i$  es la fracción molar en el líquido y en la ecuación (11)  $P_i$  es la presión parcial de la sustancia i,  $y_i$  es la fracción molar en el gas y  $P_{total}$  es la presión total.

Conociendo la composición del vapor y partiendo de una cantidad de moles conocida, se supone un flujo de moles constante durante un periodo de tiempo en el que se evapora una pequeña cantidad de moles del líquido. Esto implica que para el final de este periodo de tiempo la composición del líquido habrá cambiado respecto de la inicial, proporcionando un

nuevo punto de partida para el cual calcular nuevamente el punto de burbuja y proceder así con la evaporación de pequeñas cantidades de moles de la fracción líquida hasta que finalmente esta se agote. Cuanto menor sea la proporción de moles líquidos que se evaporan en cada paso, más preciso será el resultado final obtenido.

Finalmente, para calcular la curva de destilación típica dónde se representa la temperatura del sistema frente a porcentaje de volumen destilado, se ha supuesto que la mezcla cumple con que los volúmenes líquidos son aditivos y que la densidad es constante con la temperatura e igual a la densidad calculada a 20°C.

Con el fin de validar el modelo ideal utilizado, se compara con otro modelo, obtenido de bibliografía y validado experimentalmente, que utiliza las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Helmholtz. En este caso la mezcla simulada es un surrogate formado por trimetilnonano, n-tridecano y n-pentadecano [22].

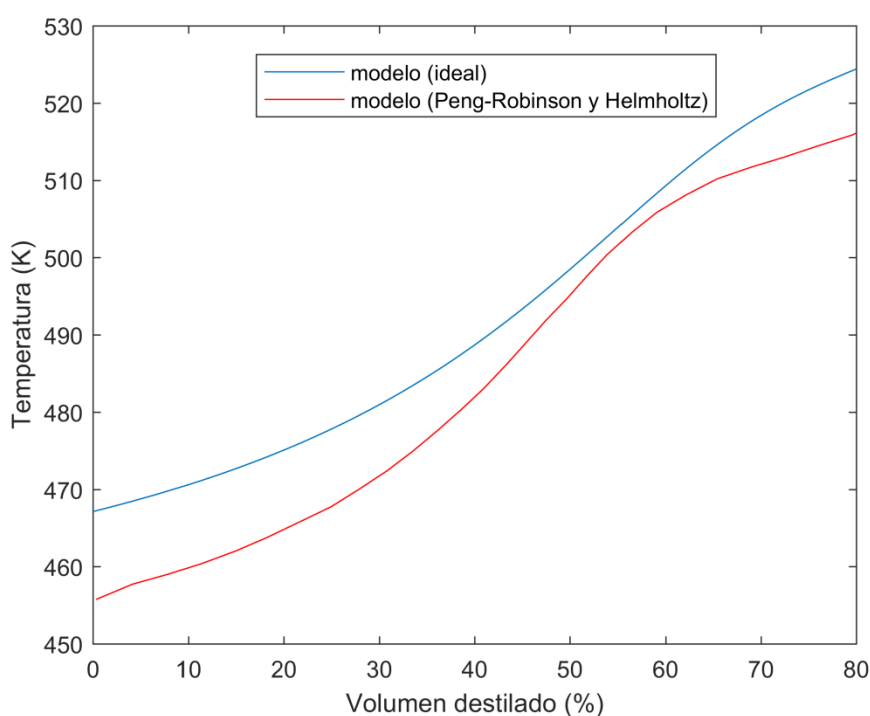


Figura 14: Gráfica comparativa del modelo ideal desarrollado frente al modelo de otros autores [15] que utiliza las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Helmholtz para una mezcla de trimetilnonano, n-tridecano y n-pentadecano.

Como puede comprobarse en la Figura 10 existen diferencias entre la curva de destilación ideal y la que se obtiene utilizando las ecuaciones de estado más complejas, pero se considera que estas diferencias (<10°C) son aceptables para el propósito de este estudio, con lo que nuestro modelo queda validado.

### 5.2.3.2 Resto de propiedades de diseño

La relación C/H se calcula como el cociente entre el número total de átomos de carbono y de hidrógeno de la mezcla. Para ello únicamente es necesario conocer la composición molecular de cada componente y se estima mediante la ecuación (13)

$$C/H = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot n_{\text{átomos carbono}(i)}}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot n_{\text{átomos hidrógeno}(i)}} \quad (13)$$

Siendo en la ecuación (13)  $n_i$  el número de moles de la sustancia  $i$ ,  $n_{\text{átomos carbono}(i)}$  el número de átomos de carbono y  $n_{\text{átomos hidrógeno}(i)}$  el número de átomos de hidrógeno.

El peso molecular promedio se estima a partir de los pesos moleculares de cada uno de los compuestos de la mezcla y para ello se hace uso de la ecuación (14).

$$\overline{P_m} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot P_{m,i}}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (14)$$

Donde  $\overline{P_m}$  es el peso molecular de la mezcla,  $n_i$  los moles y  $P_{m,i}$  el peso molecular de la sustancia  $i$ .

La densidad inicial del compuesto se estima utilizando la ecuación (15), a partir de la composición de la mezcla y las densidades individuales de cada uno de sus componentes.

$$\overline{\rho_T} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{\rho_{T(i)}} \right)} \quad (15)$$

Donde  $\overline{\rho_T}$  es la densidad de la mezcla a la temperatura  $T$ ,  $x_i$  es la fracción másica de la sustancia  $i$  y  $\rho_{T(i)}$  la densidad de la sustancia  $i$  a la temperatura  $T$ .

Por último, el YSI se estima a partir de la composición de la mezcla, de los valores tabulados de YSI de los compuestos formadores puros y haciendo uso de la ecuación (2).

### 5.2.4 Modelo de optimización

Durante el proceso de cálculo se estima el valor de todas las propiedades de diseño en todas las posibles mezclas que pueden realizarse con variaciones de un 1% en la composición. Es decir, para mezclas binarias el número total de mezclas calculadas en el proceso de optimización es de 101. Este número asciende exponencialmente si se aumenta el número de compuestos formadores, siendo 535 para mezclas ternarias y 2055 para mezclas cuaternarias. Es por ello que el volumen y tiempo de cálculo puede llegar a convertirse en un problema en formulaciones de surrogates donde la paleta cuente con un gran número de sustancias.

Sirviéndose de este procedimiento de cálculo se definen una serie de errores que permiten seleccionar la mezcla óptima gracias a que se conocen los resultados de todas las posibles mezclas.



$$error = \left( \frac{valor_{objetivo} - valor_{estimado}}{valor_{objetivo}} \right)^2 \quad (16)$$

Se calculan los errores para todas las propiedades y mezclas utilizando la ecuación (3), a excepción de la curva de destilación que, como no se trata de un único valor sino de una serie de valores, el error viene definido como un sumatorio de los errores parciales producidos en cada punto estimado de la curva de destilación.

Posteriormente es preciso obtener un error global que tenga en cuenta todas las propiedades, pero estos errores tienen diferente naturaleza y rango de variación. Por tanto, se realiza una normalización de estos errores sirviéndose del error máximo producido para cada de las propiedades.

$$error_{normalizado} = \frac{error_{propiedad}}{error_{propiedad (MAX)}} \times 100 \quad (17)$$

De esta forma se puede obtener un error comparable entre todas las propiedades y por tanto acumulable de forma que todas las propiedades de diseño tengan un peso similar. Finalmente la selección de la mezcla óptima es la mezcla que minimiza este error global.

$$error_{global} = error_{c.dest.} + error_{dens.} + error_{C/H} + error_{YSI} + error_{p.mol.} \quad (18)$$

## 6 ELECCIÓN DE LA PALETA

La elección de la paleta de compuestos que formarán parte del surrogate es crucial, ya que determinará lo bien que pueden llegar a emularse las propiedades objetivo. Uno de los criterios que se utiliza en este trabajo para seleccionar los compuestos concretos que se usarán en la paleta es la composición química del combustible objetivo, en este caso el gasóleo C. La idea es agrupar los compuestos que forman el gasóleo en familias químicas y tomar compuestos representantes de cada familia que serán los que se utilizarán en la paleta.

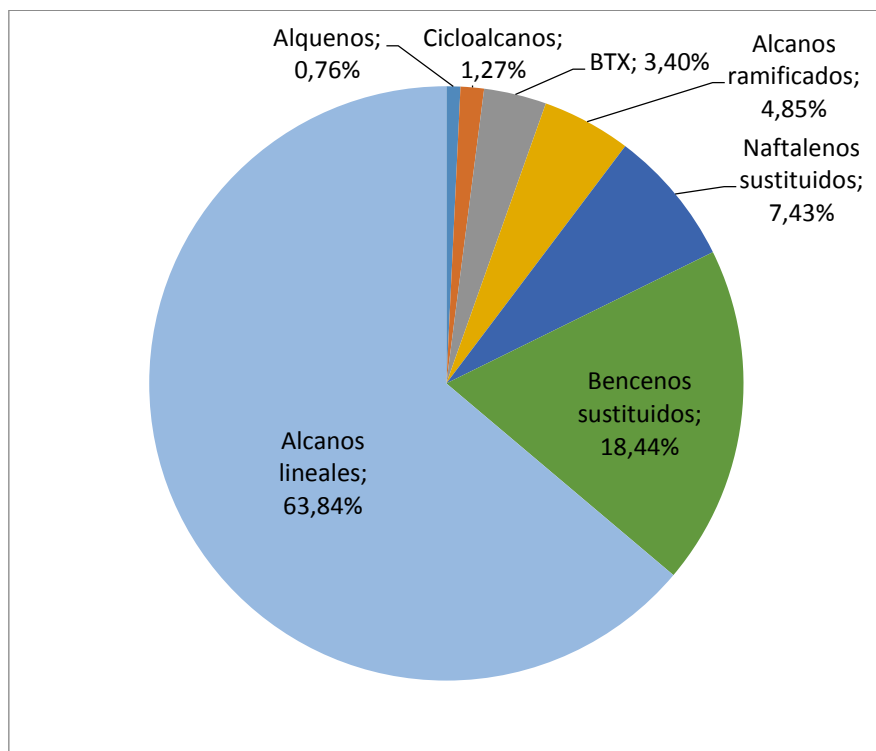


Figura 15. Distribución en peso de cada una de las familias químicas presentes en la muestra de gasóleo C (extraído del análisis GC-MS).

La utilización de un gran número de sustancias en la paleta puede facilitar el obtener buenos resultados, pero con ello se pierde en parte la esencia para la que se diseña un surrogate, que es emular un combustible complejo con una mezcla que cuente con un pequeño número de componentes. Además, contar en la formulación con un gran número de sustancias puede conllevar problemas en la computación de los resultados. Por ello, es importante acudir a otros criterios como puede ser tomar únicamente las familias representativas o estudiar los efectos que cada familia tiene sobre las propiedades de diseño y los comportamientos que se quieren emular.

Siguiendo esta idea general, se han realizado simulaciones combinando una serie de compuestos de las familias más representativas para buscar las combinaciones óptimas tanto desde el punto de vista de las propiedades de diseño del surrogate multicaracterística (Anexo D) como del comportamiento evaporativo (Anexo E).

En este trabajo se pretenden obtener conclusiones entre los diferentes métodos de formulación, no entre diferentes formulaciones con una misma metodología, por ello es interesante que la paleta de todos los surrogate sea común. Con ello se pretende obtener unos resultados que sean comparables, permitiendo así obtener conclusiones que no serían posibles si cada surrogate estuviera formulado con una paleta diferente.

Finalmente, se eligieron dos compuestos comunes para formular los diferentes surrogates: eicosano y 1-metilnaftaleno. El 1-metilnaftaleno como representante de los aromáticos en general y el eicosano como representante del resto de familias, que mayoritariamente son alcanos lineales.

Una de las principales razones para utilizar únicamente dos compuestos es la limitación que supone el modelo de evaporación de gotas, ya que se considera que utilizar un gran número de sustancias utilizando las reglas de mezcla presentadas en el apartado 5.1.2.2 aumentaría la incertidumbre de las simulaciones, y esto podría desvirtuar los resultados finales.

También existen razones importantes para seleccionar esas dos sustancias en concreto. Por un lado, la curva de destilación de algunas mezclas de estas dos sustancias ajusta bien a la curva del gasóleo, por otro lado, las simulaciones estudiadas en el (Anexo E) van en consonancia con lo anterior, y finalmente, la formación de hollín permiten mucho juego al tratarse de dos sustancias con comportamiento muy distintos.

## 7 FORMULACIÓN DE SURROGATES

### 7.1 Optimización de las mezclas

Una vez definidas las metodologías y los objetivos del estudio, se describen a continuación los procedimientos que se han seguido para definir las proporciones óptimas de eicosano y 1-metilnaftaleno para cada uno de los surrogates.

Al tratarse de una mezcla binaria, es suficiente con definir el porcentaje de eicosano presente en cada mezcla, quedando definido automáticamente el porcentaje de 1-metilnaftaleno.

#### 7.1.1 Surrogate A

Para la obtención de la mezcla óptima que mejor reproduce el índice de hollín YSI estimado para el gasóleo, tal y como se define en el apartado 5.1.1, se simulan todas las mezclas comprendidas entre un 0% y un 100% de masa de eicosano presente en la mezcla. En la Tabla 5 aparece una muestra de los resultados obtenidos por el modelo en el entorno del valor óptimo.

Tabla 5. Resultados de la simulación de diferentes mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en la zona de interés

m <sub>eico</sub> (%)	YSI	Error	m <sub>eico</sub> (%)	YSI	Error	m <sub>eico</sub> (%)	YSI	Error
65	308,77	4,78E-01	77	245,94	1,21E-01	89	183,10	9,58E-06
66	303,53	4,39E-01	78	240,70	1,02E-01	90	177,87	6,55E-04
67	298,29	4,02E-01	79	235,46	8,41E-02	91	172,63	2,95E-03
68	293,06	3,67E-01	80	230,23	6,82E-02	92	167,40	6,88E-03
69	287,82	3,33E-01	81	224,99	5,41E-02	93	162,16	1,25E-02
70	282,59	3,00E-01	82	219,76	4,16E-02	94	156,93	1,97E-02
71	277,35	2,70E-01	83	214,52	3,07E-02	95	151,69	2,86E-02
72	272,12	2,41E-01	84	209,28	2,15E-02	96	146,45	3,91E-02
73	266,88	2,13E-01	85	204,05	1,39E-02	97	141,22	5,12E-02
74	261,64	1,88E-01	86	198,81	7,95E-03	98	135,98	6,51E-02
75	256,41	1,64E-01	87	193,58	3,66E-03	99	130,75	8,05E-02
76	251,17	1,41E-01	88	188,34	1,01E-03	100	125,51	9,76E-02

Tabla 6. Tabla resumen con los resultados de la optimización.

Parámetro de diseño	Gasóleo C (Objetivo)	Surrogate (Óptimo)
YSI	182,59	183,11

Para la mezcla binaria de eicosano y 1-metilnaftaleno, utilizando la metodología por la cual se trata de emular el comportamiento de generación de hollín de pequeñas gotas de gasóleo C en su evaporación, existe un óptimo cuya composición es 89% de eicosano y 11% de 1-metilnaftaleno. Esta mezcla se denominará Surrogate A.

### 7.1.2 Surrogate B

Para la obtención de la mezcla óptima que mejor reproduce el comportamiento evaporativo el gasóleo se realiza la simulación de todas las posibles mezclas que pueden formularse con variaciones del 1% en la composición de una mezcla binaria compuesta por eicosano y 1-metilnaftaleno se obtiene la formulación óptima que minimiza el error, definido en el apartado 5.1.2. Algunos de los resultados en el entorno del óptimo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la simulación de diferentes mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en el entorno del punto óptimo.

m <sub>eico</sub> (%)	t <sub>c</sub> (s/mm <sup>2</sup> )	t <sub>50</sub> (s/mm <sup>2</sup> )	Error t <sub>c</sub> (%)	Error t <sub>50</sub> (%)	Error total (%)
50	0,8905	1,0351	-4,68	1,79	6,47
51	0,8923	1,0337	-4,49	1,65	6,14
52	0,8942	1,0322	-4,28	1,50	5,78
53	0,8962	1,0306	-4,07	1,35	5,42
54	0,8981	1,0292	-3,86	1,21	5,07
55	0,9002	1,0276	-3,64	1,06	4,70
56	0,9022	1,0261	-3,42	0,90	4,33
57	0,9043	1,0246	-3,20	0,76	3,96
58	0,9065	1,0231	-2,97	0,61	3,58
59	0,9087	1,0215	-2,73	0,46	3,19
60	0,9110	1,0200	-2,49	0,30	2,79
61	0,9132	1,0185	-2,25	0,16	2,40
62	0,9156	1,0169	-2,00	0,00	2,00
63	0,9180	1,0153	-1,74	-0,15	1,89
64	0,9206	1,0136	-1,45	-0,33	1,78
65	0,9231	1,0120	-1,18	-0,49	1,67
66	0,9257	1,0104	-0,91	-0,64	1,55
67	0,9285	1,0086	-0,60	-0,82	1,43
68	0,9313	1,0069	-0,31	-0,98	1,30
69	0,9340	1,0053	-0,02	-1,14	1,16
70	0,9371	1,0034	0,31	-1,33	1,63
71	0,9400	1,0017	0,62	-1,49	2,11
72	0,9431	0,9998	0,96	-1,68	2,63
73	0,9464	0,9979	1,30	-1,86	3,17
74	0,9495	0,9962	1,64	-2,04	3,68
75	0,9530	0,9942	2,02	-2,24	4,25

Tabla 8. Tabla resumen de los resultados obtenidos en la optimización de la mezcla en la formulación del surrogate que emula el comportamiento evaporativo.

Parámetro de diseño	Gasóleo C (Objetivo)	Surrogate (Óptimo)
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,9342	0,9340
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1,0169	1,0053

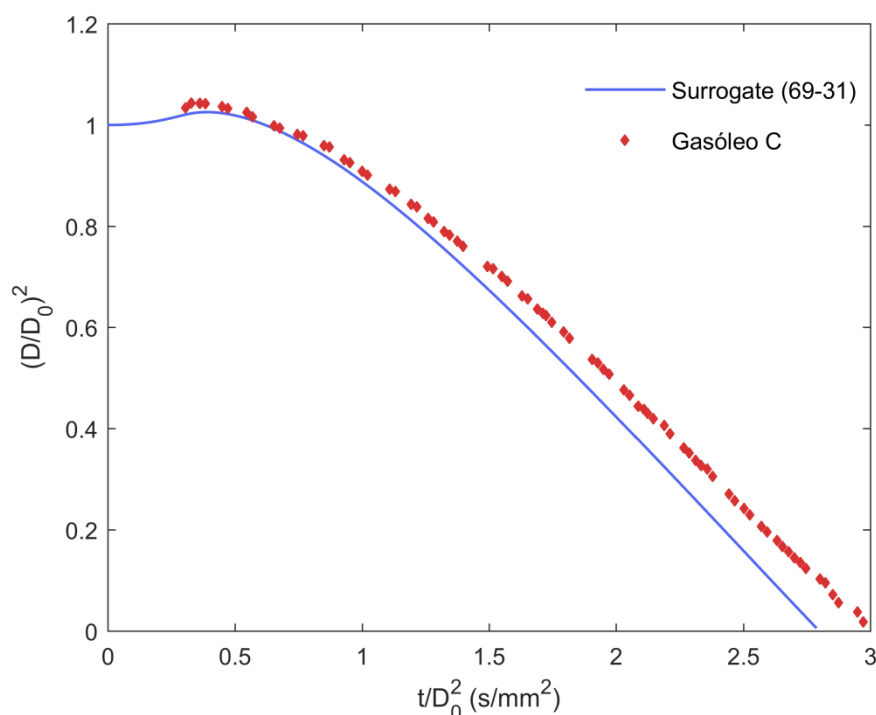


Figura 16. Curva experimental de evolución de tamaños de gotas de gasóleo C y curva teórica de evolución del surrogate óptimo que emula el comportamiento evaporativo.

Para la mezcla binaria de eicosano y 1-metilnaftaleno, utilizando la metodología por la cual se trata de emular el comportamiento evaporativo de pequeñas gotas de gasóleo C, se encuentra un óptimo cuya composición es 69% de eicosano y 31% de 1-metilnaftaleno (Surrogate B).

### 7.1.3 Surrogate C

Al igual que ocurre con el resto de surrogates, en el proceso de optimización del surrogate que emula el conjunto de propiedades físico-químicas consideradas , y con el cual se pretende emular el comportamiento tanto evaporativo como de formación de hollín del gasóleo, se realizan simulaciones de 101 mezclas posibles de eicosano y 1-metilnaftaleno. Todos los resultados en cuanto a error global del conjunto de las propiedades de diseño, tal y como queda definido en el apartado 5.2, se muestran en la Figura 17.

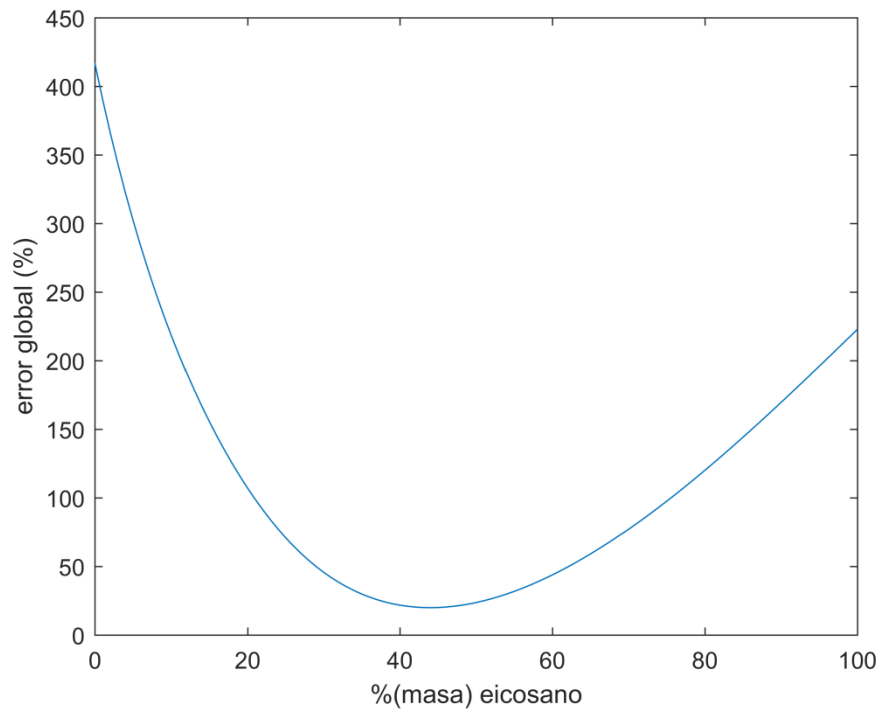


Figura 17. Evolución del error global frente al porcentaje de eicosano presente en la mezcla.

Los valores de las propiedades de diseño que se obtienen para la mezcla óptima se representan la Tabla 9.

Tabla 9. Tabla resumen de los resultados obtenidos para la formulación del surrogate que emula varios comportamientos.

Propiedad de diseño	Gasóleo C (Objetivo)	Surrogate (Óptimo)
Curva de destilación	Ver Figura 18	Ver Figura 18
Relación C/H	0,57	0,64
Peso molecular (g/mol)	183,13	199,72
Densidad líquida (kg/m <sup>3</sup> )	861	851
YSI	182,59	345,46

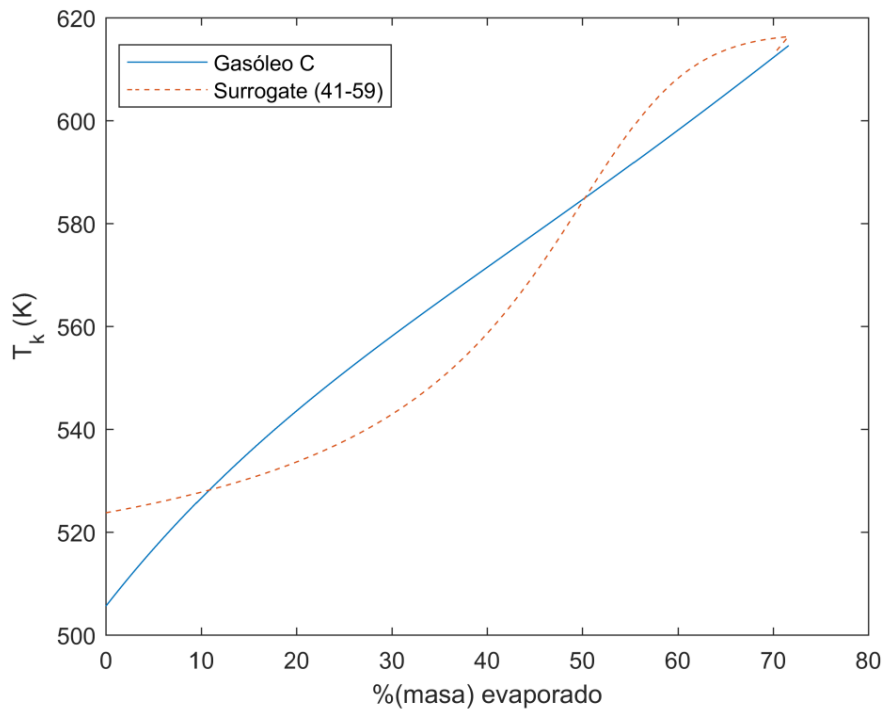


Figura 18. Curva experimental de destilación del gasóleo C junto a la curva teórica del surrogate óptimo que emula varias características.

Para la mezcla binaria de eicosano y 1-metilnaftaleno, utilizando la metodología por la cuál se trata de emular el comportamiento evaporativo y de hollín de pequeñas gotas de gasóleo C mediante la emulación de varias propiedades, existe un óptimo cuya composición es 41% de eicosano y 59% de 1-metilnaftaleno. A esta mezcla se la denomina surrogate C.

Como puede observarse en la Tabla 9, el valor de algunas de las propiedades de diseño difiere bastante entre el surrogate y el combustible objetivo. Esto es debido en parte a que se ha utilizado un número considerable de propiedades para el diseño y una pequeña cantidad de sustancias en la paleta del surrogate, esto hace posible ajustar razonablemente el conjunto de las propiedades pero no cada una de ellas individualmente.

## 7.2 Evaluación experimental del comportamiento de las mezclas

La evaluación experimental que se realiza a cualquiera de las mezclas ensayadas es común e independiente de su composición y comportamiento objetivo con el que se diseña. Todas las mezclas se evalúan utilizando una instalación DCF equipada con una sonda de hollín, que permite obtener información tanto de su comportamiento evaporativo como de generación de hollín. Las condiciones en las que se llevan a cabo los ensayos son comunes: 150  $\mu\text{m}$  de tamaño inicial de las gotas, 104 IN/h de caudal de coflujo con 0% de oxígeno y 0,5 IN/h de flujo de purga de  $\text{N}_2$ .

La serie de combustibles que se ensaya comprende seis mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en diferentes proporciones y el combustible objetivo.



En lo que se refiere a la nomenclatura de los casos estudiados, EICO se refiere al combustible eicosano y 1MNP al combustible 1-metilnaftaleno. Las cifras entre paréntesis indican el porcentaje en masa que representa consecutivamente cada uno de los combustibles en la mezcla.

La mezcla EICO-1MNP (41-59) corresponde a la mezcla óptima obtenida en la formulación de surrogate multicaracterística, el surrogate C.

La mezcla EICO-1MNP (69-31) corresponde al surrogate B, la mezcla óptima obtenida en la formulación que trata de emular el comportamiento evaporativo.

El resto de mezclas no corresponden a ningún surrogate, y con ellas se pretende completar el estudio sobre el comportamiento de las proporciones de eicosano y 1-metilnaftaleno.

La mezcla correspondiente al surrogate A no pudo ensayarse en su momento debido a una serie de dificultades técnicas producidas durante el desarrollo del trabajo. Finalmente, no se consideró necesario ensayarla, dado que tiene una composición intermedia entre los casos con 80 y 100% de eicosano, que se espera que acoten suficientemente el comportamiento esperado de este surrogate, como se comenta más ampliamente en el apartado 8.

### 7.2.1 Formación de hollín

A continuación se muestran los resultados obtenidos sobre generación de hollín. El procedimiento experimental consiste en introducir en el tubo de cuarzo una sonda de hollín que es capaz de aspirar la totalidad de la masa de hollín producida en el proceso de evaporación de las gotas y posteriormente pesar la cantidad de hollín recogida sobre un filtro. Los demás detalles operacionales del procedimiento aparecen descritos en el apartado 4.2.

Los valores de tasa de hollín que se muestran en la Tabla 10 son el valor promedio de varios ensayos que se realizan para cada combustible y que pueden consultarse en el Anexo F.

Tabla 10. Resultados obtenidos en el ensayo realizado con la sonda de captación de hollín.

Combustible	Tasa de hollín ( $\text{g}_{\text{hollín}}/\text{g}_{\text{combustible}}$ )	Diferencia (%)
1MNP	0,5553	169,79
EICO-1MNP(20-80)	0,4362	111,93
EICO-1MNP(41-59)	0,2812	36,65
Gasóleo (Objetivo)	0,2058	-
EICO-1MNP(69-31)	0,1561	24,18
EICO-1MNP(81-19)	0,0964	53,16
EICO	0	100,00

Aparte de los resultados que aparecen en la Tabla 10, en la Figura 19 también se representa la banda de incertidumbre, calculada como la desviación estándar obtenida en las repeticiones de las medidas experimentales.

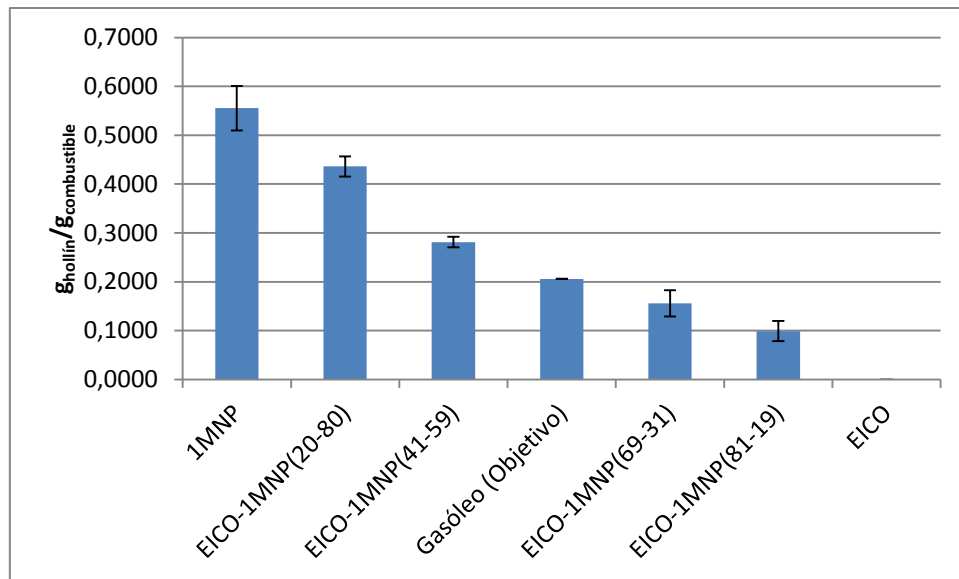


Figura 19. Representación gráfica del nivel de hollín de los diferentes combustibles junto con sus incertidumbres.

Si hacemos caso a los resultados que se presentan en la Tabla 10, se puede decir que la mezcla ensayada que mejor emula la tasa de formación de hollín característica del gasóleo C es la mezcla formada por 69% de eicosano y 31% de 1-metilnaftaleno, siendo buenos también los resultados obtenidos por las mezcla compuesta por 41% de eicosano y 59% de 1-metilnaftaleno.

### 7.2.2 Comportamiento evaporativo

La evaluación del comportamiento evaporativo de las diferentes mezclas estudiadas se lleva a cabo utilizando la instalación DCF y el procedimiento descrito en el apartado 4.1. El primer paso de este procedimiento pasa por la obtención de los datos experimentales de tamaño y velocidad que experimentados por las gotas para las diferentes posiciones en su recorrido antes de que se consuman. A partir de estos datos se obtienen las curvas normalizadas de evolución de tamaños, que nos informan del comportamiento evaporativo característico de cada mezcla.

Partiendo de las serie de datos obtenido del ensayo de las diferentes mezclas y el combustible objetivo, se obtienen las curvas de evolución de tamaño que se muestran en la Figura 20.

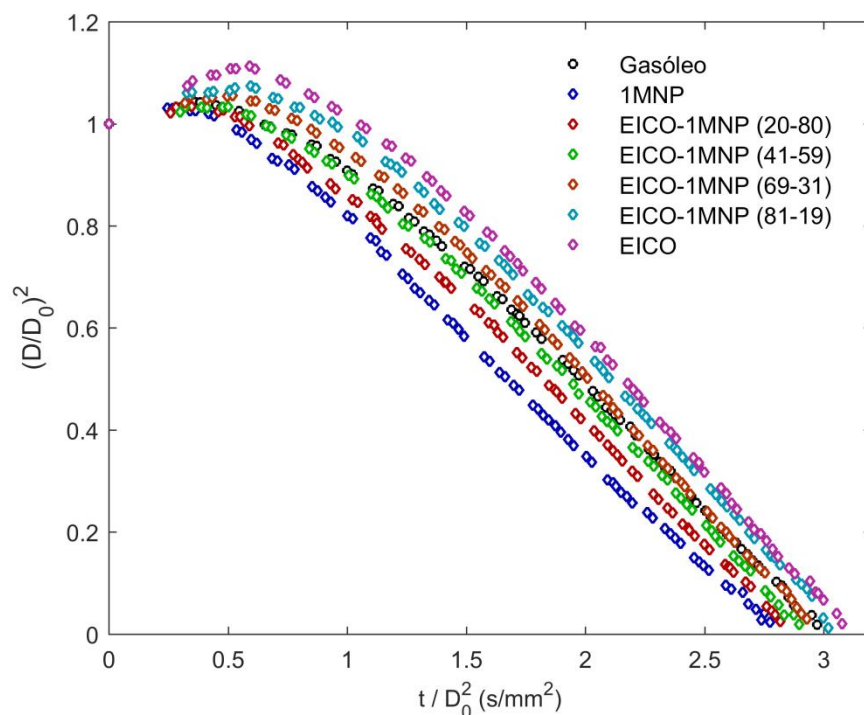


Figura 20. Evolución normalizada de las gotas de los diferentes combustibles ensayados.

Basándose en las curvas que se muestran en la Figura 21y siguiendo el procedimiento propuesto para calcular los tiempos característicos de evaporación (ver apartado 4.1), se obtienen los resultados que se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Tiempos característicos y errores de estos respecto del combustible objetivo (gasóleo).

Combustible	$t_c$	Error $t_c$	$t_{50}$	Error $t_{50}$	Error global
Gasóleo (Objetivo)	0,9108	-	1,0754	-	-
1MNP	0,5994	-34,19	1,0736	-0,17	34,36
EICO-1MNP(20-80)	0,7480	-17,87	1,0762	0,07	17,95
EICO-1MNP(41-59)	0,8676	-4,74	1,0643	-1,03	5,78
EICO-1MNP(69-31)	1,0159	11,54	0,9954	-7,44	18,98
EICO-1MNP(81-19)	1,1042	21,23	0,9987	-7,13	28,37
EICO	1,1938	31,07	0,9687	-9,92	40,99

A la vista de los resultados que se muestran en la Tabla 11, en términos generales se puede decir que varias de las mezclas emulan bastante bien las características evaporativas del combustible objetivo, siendo especialmente bueno el ajuste que se consigue con la mezcla que contiene un 41% de eicosano y un 59% de 1-metilnaftaleno.

## 8 EVALUACIÓN GLOBAL

El comportamiento de los surrogates debe valorarse teniendo en cuenta tanto el comportamiento evaporativo como el de generación de hollín, por lo que se ha calculado un error global que tenga en cuenta la contribución de ambos. Partiendo de los errores totales de cada uno de los comportamientos (Tabla 10 y Tabla 11), se realiza una normalización de los mismos utilizando para ello el rango conocido en el que se mueve individualmente cada uno de los errores. De esta forma las magnitudes de ambos errores son comparables y se pueden combinar para calcular un error global. Estos resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados experimentales expresados en conjunto.

Combustible	Error evaporación normalizado (%)	Error hollín normalizado (%)	Error global (%)
Gasóleo (Objetivo)	-	-	-
1MNP	97,55	116,61	214,16
EICO-1MNP(20-80)	50,91	76,87	127,78
EICO-1MNP(41-59) "Surrogate C"	16,40	25,17	41,57
EICO-1MNP(69-31) "Surrogate B"	53,89	16,61	70,49
EICO-1MNP(81-19)	80,54	36,51	117,05
EICO	116,40	68,68	185,08

Si atendemos al comportamiento conjunto, observando la Tabla 12 se puede decir que el surrogate C (mezcla que contiene un 41% de eicosano y un 59% de 1-metilnaftaleno), formulado con el objetivo de emular ambos comportamientos utilizando la metodología que se detalla en el apartado 5.2, cumple su objetivo en buen grado. Además de emular de una forma bastante precisa cada comportamiento independientemente, es la mezcla ensayada que mejor emula el comportamiento conjunto.

La visualización a simple vista de los trenes de gotas en su proceso de evaporación también puede aportarnos cierta información sobre el comportamiento evaporativo y de hollín conjunto. La luminosidad de las trazas es en cierto modo indicativo del hollín que se forma en el proceso ya que esta luminosidad se produce cuando el hollín se encuentra incandescente. También el comienzo y la finalización de la luminosidad pueden darnos una idea de la evolución de las gotas. Para poder estudiar esta información se realizan fotografías utilizando la cámara número 2 para las diferentes mezclas. Las fotografías obtenidas para las mezclas estudiadas se muestran en la Figura 22.

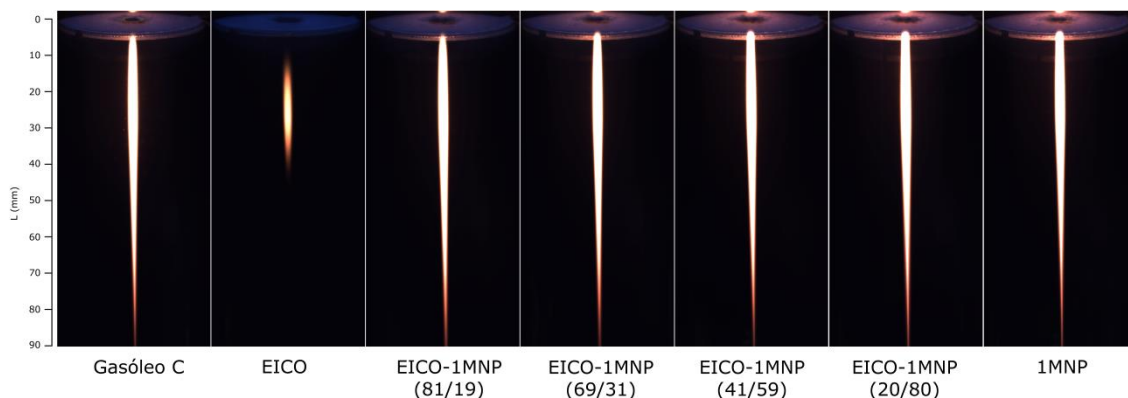


Figura 21. Fotografías tomadas por la cámara 2 para todas las mezclas ensayadas en la instalación DCF.

Para esta serie de ensayos, este tipo de análisis visual no nos aporta demasiada información porque casi todas las mezclas se comportan de una manera muy similar como para poder observar las diferencias a simple vista. Cabe destacar la excepción del eicosano que a nivel de luminosidad sí que pueden observarse grandes diferencias y es debido a que es un combustible cuya generación de hollín es insignificante comparada con el resto.

Ahora bien, si nos fijamos individualmente en cada uno de los comportamientos estudiados se pueden hacer diferentes observaciones.

Por un lado, en lo que respecta a la formación de hollín, a la vista de todos los resultados que se muestran en la Tabla 10 en conjunto, parece existir una cierta linealidad entre el nivel de formación de hollín y el porcentaje de eicosano en la mezcla. Esto se puede comprobar en la Figura 22 que representa el ajuste lineal de los resultados, y donde el alto coeficiente de regresión ( $R^2=0,9932$ ) es indicativo de que el comportamiento lineal es claro para esta mezcla binaria de eicosano y 1-metilnaftaleno.

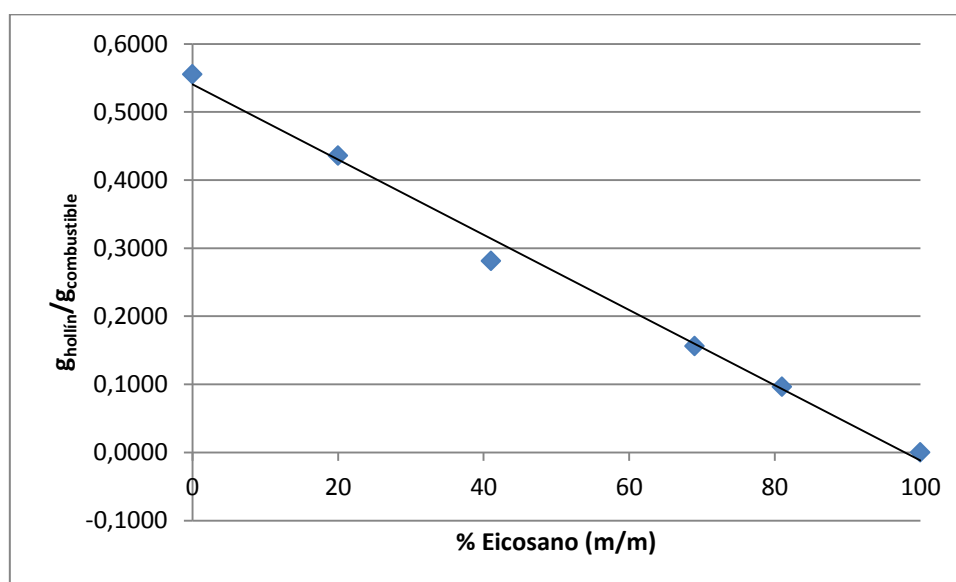


Figura 22. Representación gráfica del nivel de formación de hollín frente al porcentaje de eicosano presente en la mezcla.

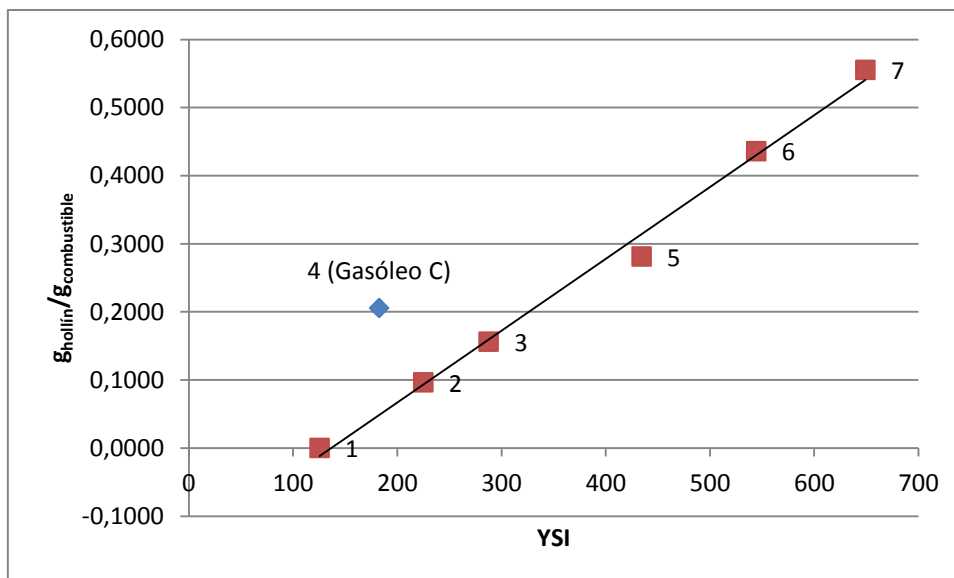


Figura 23. Correlación entre YSI y nivel de formación de hollín de las gotas.

Si excluimos de la serie el ensayo realizado para el gasóleo C, para todas las mezclas binarias de eicosano y 1-metilnaftaleno parece existir una clara dependencia lineal entre la tasa de formación de hollín y el YSI. El distinto comportamiento del gasóleo C se atribuye a que su valor de YSI ha sido predicho utilizando una gran cantidad de simplificaciones y partiendo de su composición, a diferencia del resto de mezclas que son binarias y cuyo valor de YSI se conoce de una manera precisa.

Pese a que el surrogate A no ha sido ensayado, eicosano y 1-metilnaftaleno (89-11), a la vista de los resultados que se muestran en la Tabla 10 y en la Figura 23 se puede anticipar con bastante seguridad que esta mezcla obtendría un error todavía mayor que la mezcla eicosano y 1-metilnaftaleno (81-19), y que por tanto este surrogate no cumple con su objetivo (emular la tasa de formación de hollín de gasóleo C) de una forma adecuada. Atendiendo a los resultados obtenidos, se puede decir que el YSI no es un buen parámetro de diseño para formular surrogates que emulen la tasa de generación de hollín del gasóleo C. Aunque cabe destacar que existen dudas de que la estimación de YSI para el gasóleo mediante combinación de sus componentes sea un método totalmente válido ya que no hay antecedentes al respecto. Este aspecto requeriría un estudio más amplio para validar el modelo de predicción.

Por otro lado, en lo que respecta al comportamiento evaporativo de las sustancias, atendiendo al Anexo E y a la Tabla 11 se puede comprobar que las predicciones del modelo de evaporación de gotas son coherentes con las que se obtienen experimentalmente. Para todos los ensayos, un mayor contenido en eicosano implica un mayor  $t_c$  y un menor  $t_{50}$ , lo contrario ocurre con el contenido en 1-metilnaftaleno.

La formulación con la que se pretende emular el comportamiento evaporativo del gasóleo C, el surrogate B, obtiene unos resultados notablemente buenos tanto en el periodo de calentamiento como en el de consumo de la gota, aunque es el surrogate C el que presenta los mejores resultados.

## 9 CONCLUSIONES

En este trabajo se formulan tres surrogates diferentes con tres objetivos distintos, que se han sometido a un procedimiento novedoso de evaluación de las distintas sustancias, basado en el estudio de la combustión de gotas en condiciones representativas de aplicaciones reales. De los resultados obtenidos durante el proceso de formulación y evaluación de las diversas mezclas se pueden sacar una serie de conclusiones a destacar.

De la primera formulación (surrogate A), basado en estimaciones del índice de hollín YSI, se puede decir que no cumple bien el objetivo para el que se diseña, evidenciando que no parece fácil encontrar parámetros de diseño que permitan emular la formación de hollín en condiciones reales de combustión. Cabe destacar que durante el estudio se advierten indicios de la existencia una relación entre la tasa de formación de hollín y el YSI, pero no es suficiente para definir dicha relación con lo ensayos realizado en este trabajo.

En lo que respecta al surrogate B, se trata también de una aproximación novedosa, basada en las estimaciones de tiempos característicos de evolución de las gotas, que posteriormente se han evaluado experimentalmente en condiciones bien controladas. Se considera que esta aproximación ha proporcionado unos buenos resultados, cumpliendo correctamente los objetivos del surrogate en cuanto a comportamiento evaporativo.

La última formulación (surrogate C) sirve para afianzar el hecho de que la metodología de formulación de surrogates utilizada habitualmente por otros autores obtiene unos buenos resultados, cumpliéndose por tanto que se puede formular un surrogate que pretende emular un comportamiento determinado a partir de la emulación de una serie de propiedades físico-químicas relacionadas con este.

En cuanto a las diferentes metodologías de formulación planteadas, basadas en emular propiedades intrínsecas de la combustión o bien las propiedades físico-químicas de la sustancia, cabe destacar que con ambas metodologías se obtienen unos resultados considerablemente buenos, exceptuando el caso en el que se trata de emular la formación de hollín. Por tanto, no se puede decir que los resultados sean significativamente mejores formulando en base a unas u otras propiedades.

La elaboración de este trabajo, aparte de presentar todo esta serie de conclusiones, permite identificar una serie de puntos donde puede ser muy interesante incidir de cara a la creación de trabajos futuros.

Por un lado, quizás sería interesante comprobar si utilizando un modelo teórico de evaporación de gotas multicomponente más completo y preciso se consiguen unos resultados notablemente mejores a los que se han conseguido en este trabajo en el proceso de formulación del surrogate B. Por otro lado, también puede resultar de interés realizar otras formulaciones utilizando la metodología seguida para el surrogate C, pero modificando las propiedades de diseño empleadas. Por último, en lo que respecta a la formación de hollín, puede resultar interesante validar el modelo utilizado para la estimación del YSI del gasóleo o

también tratar de investigar más acerca de parámetros característicos que permitan emular mejor la formación de hollín.



## 10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. J. Mueller *et al.*, "Methodology for formulating diesel surrogate fuels with accurate compositional, ignition-quality, and volatility characteristics," in *Energy and Fuels*, 2012.
- [2] W. J. Pitz and C. J. Mueller, "Recent progress in the development of diesel surrogate fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011.
- [3] M. Colket *et al.*, "Identification of target validation data for development of surrogate jet fuels," *46th AIAA Aerosp. Sci. Meet. Exhib.*, no. January, p. 92407, 2008.
- [4] K. V Puduppakkam, L. Liang, C. V Naik, E. Meeks, and B. G. Bunting, "Combustion and Emissions Modeling of a Gasoline HCCI Engine Using Model Fuels," in *SAE Technical Paper*, 2009.
- [5] K. Anand, Y. Ra, R. D. Reitz, and B. Bunting, "Surrogate model development for fuels for advanced combustion engines," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1474–1484, 2011.
- [6] S. M. Sarathy, A. Farooq, and G. T. Kalghatgi, "Recent progress in gasoline surrogate fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 65, pp. 67–108, 2018.
- [7] B. M. Gauthier, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, "Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures," *Combust. Flame*, vol. 139, no. 4, pp. 300–311, 2004.
- [8] J. Chung, S. Lee, H. An, S. Song, and K. M. Chun, "Rapid-compression machine studies on two-stage ignition characteristics of hydrocarbon autoignition and an investigation of new gasoline surrogates," *Energy*, vol. 93, pp. 1505–1514, 2015.
- [9] Y.-H. Liao and W. L. Roberts, "Laminar Flame Speeds of Gasoline Surrogates Measured with the Flat Flame Method," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 2, p. acs.energyfuels.5b01433, Feb. 2016.
- [10] P. Dirrenberger *et al.*, "Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol," *Fuel*, vol. 115, pp. 162–169, Jan. 2014.
- [11] G. Tian, R. Daniel, H. Li, H. Xu, S. Shuai, and P. Richards, "Laminar Burning Velocities of 2,5-Dimethylfuran Compared with Ethanol and Gasoline," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 7, pp. 3898–3905, Jul. 2010.
- [12] Y. C. Liu, A. J. Savas, and C. T. Avedisian, "Spherically symmetric droplet combustion of three and four component miscible mixtures as surrogates for Jet-A," *Proc. Combust.*

*Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 1569–1576, 2013.

- [13] M. Angeloni, P. Remacha, A. Martínez, and J. Ballester, “Experimental investigation of the combustion of crude glycerol droplets,” *Fuel*, vol. 184, pp. 889–895, 2016.
- [14] E. En, E. L. Sector, D. E. L. A. Edificación, and E. N. España, *Eresee 2017*. 2017.
- [15] B. Graziano, T. Ottenwälder, D. Manderfeld, S. Pischinger, and G. Grünefeld, “Advanced Methodology for the Detection of Smoke Point Heights in Hydrocarbon Flames,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 3, pp. 3908–3919, 2018.
- [16] C. S. McEnally and L. D. Pfefferle, “Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways,” *Combust. Flame*, vol. 148, no. 4, pp. 210–222, 2007.
- [17] C. S. McEnally, D. D. Das, and L. D. Pfefferle, “Yield Sooting Index Database Volume 2: Sooting Tendencies of a Wide Range of Fuel Compounds on a Unified Scale.” Harvard Dataverse, 2017.
- [18] D. D. Das *et al.*, “Sooting tendencies of diesel fuels, jet fuels, and their surrogates in diffusion flames,” *Fuel*, vol. 197, pp. 445–458, 2017.
- [19] T. T. B. Nguyen, S. Mitra, M. J. Sathe, V. Pareek, J. B. Joshi, and G. M. Evans, “Evaporation of a suspended binary mixture droplet in a heated flowing gas stream,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 91, pp. 329–344, Feb. 2018.
- [20] L. N. Khitrin, U. N. Gaitonde, D. D. Deshpande, and S. P. Sukhatme, “The Thermal Conductivity of Liquid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Fundam. Int. J. Heat Mass Transf. Z., Ver. Dent. Ing. N.Y. Co*, vol. 17, no. 30, pp. 277–312, 1978.
- [21] A. M. Ferris and D. A. Rothamer, “Methodology for the experimental measurement of vapor–liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup,” *Fuel*, vol. 182, pp. 467–479, Oct. 2016.
- [22] M. L. Huber *et al.*, “Equations of state on demand: Application for surrogate fuel development,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 3, pp. 596–613, 2011.
- [23] C. S. McEnally and L. D. Pfefferle, “Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 6, pp. 2498–2503, 2011.

## ANEXO A – COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA DE GASÓLEO DE CALEFACCIÓN

Tabla 13. Resultados del análisis del gasóleo C obtenidos mediante GC-MS en el Instituto de Carboquímica.

Familia/Compuesto	% masa	Familia/Compuesto	% masa
<b>Alquenos</b>	<b>0,76%</b>	Octacosane	0,23%
1-Hexene,3,5-dimethyl-	0,04%	Octadecane	4,70%
2,6-Dimethyl,1,3,5,7-octatetraene, E,E-	0,72%	Octane	0,15%
<b>Alcanos ramificados</b>	<b>4,85%</b>	Pentacosane	1,60%
2,3-Dimethyldecane	0,27%	Pentadecane	4,98%
Decane,2,6,7-trimethyl	1,10%	Tetracosane	2,33%
Heptane, 3-ethyl-2-methyl-	0,30%	Tetradecane	4,25%
Heptane,3-ethyl-	0,19%	Tricosane	3,06%
Hexane,3-methyl-	0,05%	Tridecane	3,24%
Octane,2,3,7-trimethyl-	0,42%	Undecane	2,70%
Octane,2,3-dimethyl-	0,49%	<b>Bencenos sustituidos</b>	<b>18,44%</b>
Tetradecane,2,6,10-trimethyl-	2,03%	1-Phenyl-1-butene	1,22%
<b>BTX</b>	<b>3,40%</b>	2,2-Dimethylindene,2,3-dihydro-	0,97%
Benzene	0,04%	2,4-Dimethylstyrene	1,85%
p-Xylene	0,81%	Benzene, 1,2,3-trimethyl	2,73%
Toluene	0,50%	Benzene, 1,2,4-trimethyl	0,77%
Xylene	0,51%	Benzene, 1-methyl-4-butyl-	0,45%
Xylene+Ethylbenzene	1,54%	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	1,07%
<b>Cicloalcanos</b>	<b>1,27%</b>	Benzene,(1,1-dimethyl-propyl)-	0,64%
Cyclohexane, 1,1,2-trimethyl-	0,17%	Benzene,1,2,3,4-tetramethyl-	1,14%
Cyclohexane, 1,2-diethyl-,cis-	0,29%	Benzene,1-ethyl,2,3-dimethyl-	0,67%
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-,cis-	0,20%	Benzene,1-ethyl,2,4-dimethyl-	0,84%
Cyclohexane, 1,4-dimethyl-,cis-	0,15%	Benzene,1-ethyl,3-methyl-	1,42%
Cyclohexane, ethyl-	0,17%	Benzene,1-ethyl-4-(1-methylethyl)-	0,39%
Cyclohexane,methyl-	0,27%	Benzene,1-methyl,2-propyl-	0,84%
Cyclopentane,1,2-dimethyl-,cis-	0,02%	Benzene,1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl)-	1,01%
<b>Alcanos lineales</b>	<b>63,84%</b>	Benzene,2-ethyl,1,4-dimethyl-	0,65%
Decane	2,30%	Indane	0,63%
Docosane	3,61%	O-cymene	1,17%
Dodecane	2,81%	<b>Naftalenos sustituidos</b>	<b>7,43%</b>
Eicosane	4,27%	7-Methyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronapthalene	0,40%
Eneicosane	4,09%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-	1,40%
Heptacosane	0,49%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	0,77%
Heptadecane	7,75%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-	1,22%
Heptane	0,04%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	0,76%
Hexacosane	0,93%	Napthalene, 1-methyl-	0,99%
Hexadecane	4,74%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-	0,89%
Nonadecane	4,32%	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-	1,01%
Nonane	1,26%		

## ANEXO B – ESTIMACIÓN DEL YSI DE LA MUESTRA DE GASÓLEO DE CALEFACCIÓN

Para obtener una predicción del YSI que tiene la muestra de gasóleo C se parte de que se cumple la ecuación (2). A la vista de la Figura 15 se deduce que es muy importante determinar con la mayor precisión posible el YSI de los alcanos lineales y de los bencenos y naftalenos sustituidos ya que suponen el 90% en peso de la muestra, siendo además estos últimos los compuestos con el valor mayor de YSI.

A la vista de la composición y puesto que la familia de los alcanos lineales es la familia que representa un mayor porcentaje es importante calcular su valor con la mayor precisión posible. En la base de datos de índices YSI [17] no se dispone de los valores de todos los alcanos presentes en la mezcla pero si nos fijamos en [23], podemos observar el comportamiento lineal que tiene el YSI con el número de carbonos de los alcanos alifáticos.

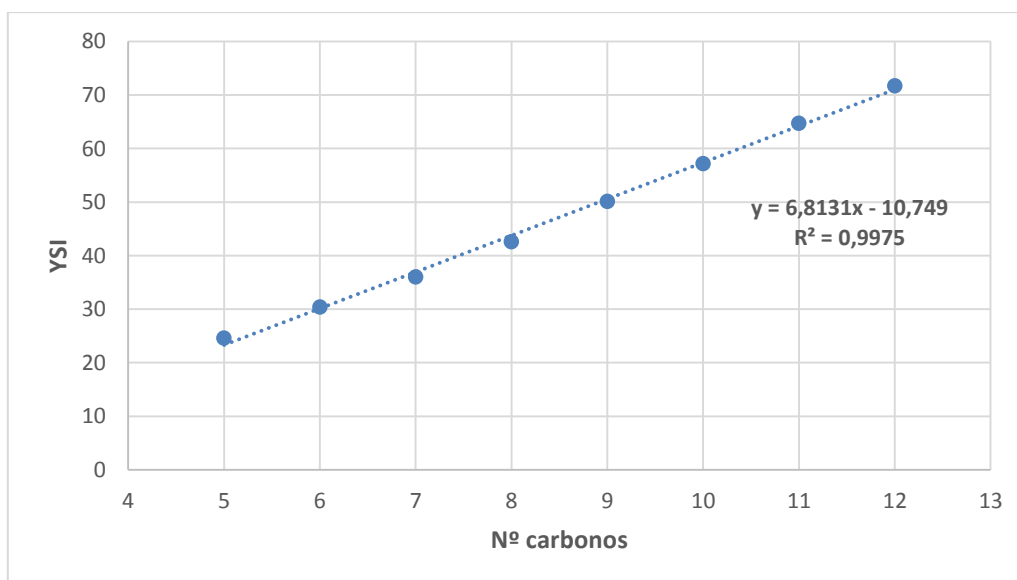


Figura 24. Evolución del YSI en función del número de átomos de carbono de la familia de n-alcanos.

Por tanto, para la muestra de gasóleo C se calcula el número de carbonos que tendría el alcano promedio en peso y basándonos en la Figura 24 calculados el YSI para esta familia.

$$\overline{N_C} = \frac{\sum_{i=1}^n N_{C,i} \cdot m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (19)$$

Donde en la ecuación (19)  $N_{C,i}$  es el número de carbonos del compuesto  $i$  y  $m$  la masa de este en la mezcla y  $\overline{N_C}$  es el número de carbonos promedio de la familia.

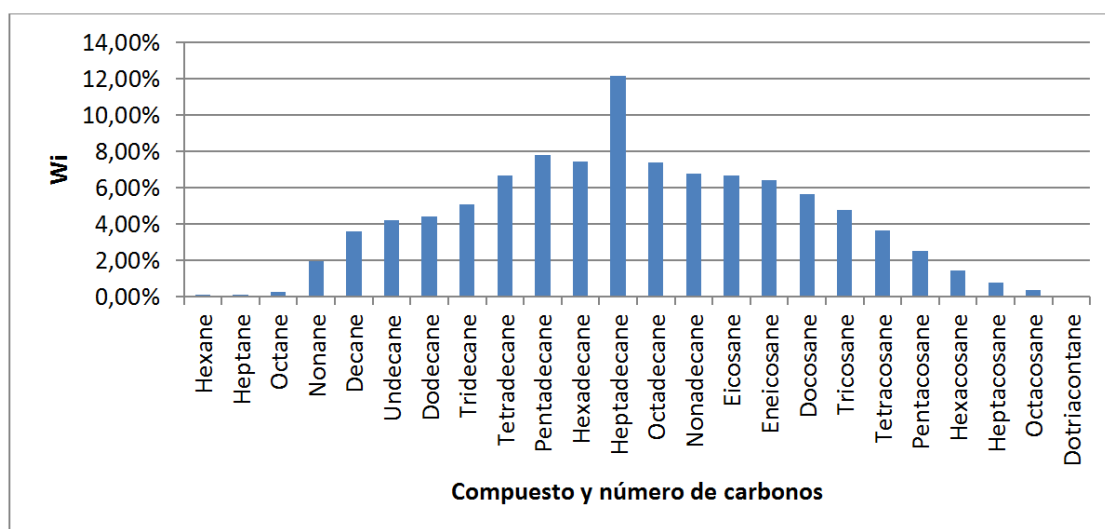


Figura 25. Distribución en peso de los diferentes compuestos en la familia de los alcanos lineales y del número de carbonos en la muestra de gasóleo C.

El resultado obtenido utilizando la ecuación (19) es un compuesto formado por 17,4 carbonos y extrapolando la ecuación que se obtiene de la Figura 24 se deduce que el YSI correspondiente es de 107,8.

Para el resto de familias, con la finalidad de obtener un YSI lo más representativo posible a la mezcla, para los compuestos de los que no se disponía el valor de YSI en la base de datos se calculan sus valores en función de los YSI conocidos y los grupos funcionales que componen las moléculas.

Tabla 14. Datos de YSI obtenidos de la base de datos de compuestos.

Compuesto	YSI
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-	336
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-	607,3
Napthalene, 1-methyl-	649,1
Napthalene	466,1

Para la familia de los naftalenos sustituidos, estos son algunos compuestos que aparecen en la base de datos. Observando las dos primeras filas de la tabla, si se divide en dos fragmentos la molécula (Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro- y 2,7-dimethyl-) se puede deducir que cada grupo metilo en estas sustancias tiene asociado un YSI de 135. Si se observan las dos últimas fila, dividiendo en dos fragmentos la molécula (Naphthalene y 1-methyl-) se deduce que el grupo metilo tiene un YSI asociado de 183. Como ambos valores son relativamente parecidos, se toma un valor promedio que se asocia al grupo metilo que acompaña al grupo naftaleno. Con este ejemplo se pretende mostrar que el cálculo del YSI en función de los grupos funcionales no difiere mucho del valor real.

Aplicando aproximaciones como esta para los demás grupos funcionales se ha conseguido obtener el valor aproximado de YSI para todos los compuestos del gasóleo.

Tabla 15. Valores de YSI para la familia de naftalenos sustituidos y la fracción en peso que representan dentro de esta.

Compuesto	YSI	W <sub>i</sub> (%)
7-Methyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene	400	5,44%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	470	10,25%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	470	10,41%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-	607,3	11,92%
Napthalene, 1-methyl-	649,1	13,25%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-	607,3	13,53%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-	470	16,41%
Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-	336	18,78%

Sirviéndose de esto y de la ecuación (2) se han obtenido que YSI característico de la familia de los naftalenos sustituidos es de 499,71.

Esto mismo es lo que se ha hecho para el resto de las familias químicas mencionadas.

Tabla 16. Valores de YSI para cada familia y la fracción en peso que representan respecto del total de la muestra de gasóleo.

Familia	YSI	W <sub>i</sub> (%)
Alqueno	79,15	0,76%
Cicloalcanos	59,53	1,27%
BTX	197,94	3,40%
Alcanos sustituidos	97,30	4,85%
Naftalenos sustituidos	499,71	7,43%
Bencenos sustituidos	346,19	18,44%
Alcanos lineales	107,80	63,84%

Finalmente, aplicando la ecuación (2) para toda la composición conocida del gasóleo C (Anexo A) se obtiene un valor YSI promedio de 182,59.

## ANEXO C – INFLUENCIA DE LA SUSTANCIA Y LA TEMPERATURA INICIAL EN EL FACTOR DE CALIBRACIÓN DEL MODELO DE EVAPORACIÓN DE GOTAS

Como se sospecha que los parámetros de calibración podrían no mantenerse constantes para diferentes combustibles se ha realizado el cálculo de dicho parámetro utilizando como patrón dos sustancia diferentes con la finalidad de poder obtener información acerca de una posible fuente de discrepancias entre los resultados experimentales y del modelo en la evaporación e gotas.

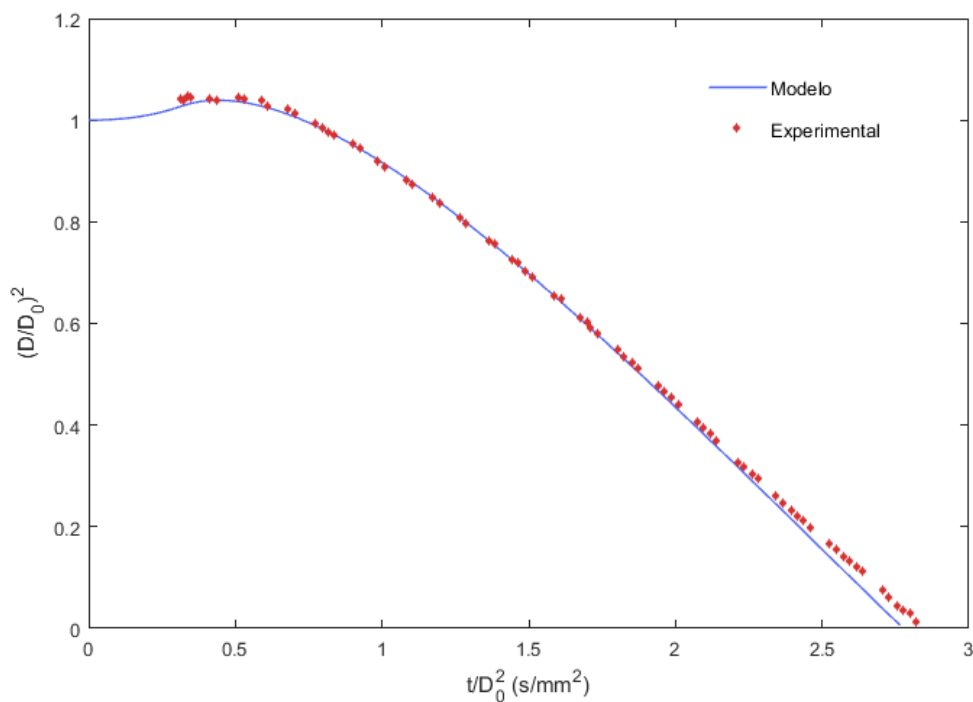


Figura 26. Representación gráfica del proceso de evaporación de una gota de 150  $\mu\text{m}$  de Hexadecano a 22°C de temperatura inicial.

Tabla 17. Tabla resumen de los tiempos característicos de evaporación obtenidos para gotas de 150  $\mu\text{m}$  de hexadecano a 22°C de temperatura inicial.

	Modelo teórico	Curva experimental
$t_c$ ( $\text{s/mm}^2$ )	0.9301	0.9184
$t_{50}$ ( $\text{s/mm}^2$ )	0.9508	0.9768

$$\frac{t_c|_{exp}}{t_c|_{modelo}} = 0.9874 \quad (20)$$

$$\frac{t_{50}|_{exp}}{t_{50}|_{modelo}} = 1.0273 \quad (21)$$

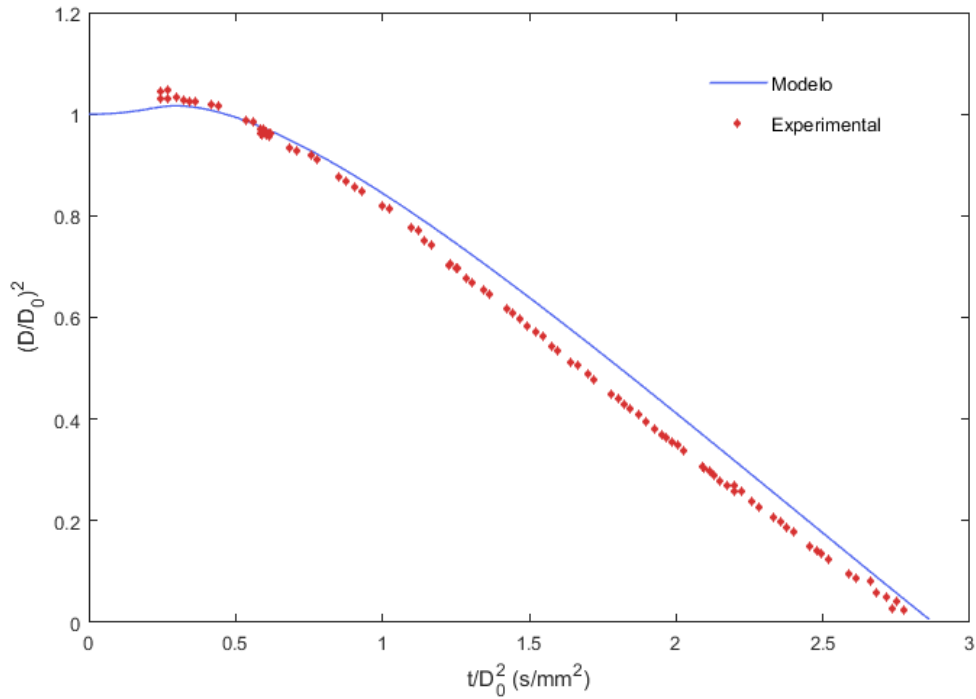


Figura 27. Representación gráfica del proceso de evaporación de una gota de 1-Metilnaftaleno a 50°C.

Tabla 18. Tabla resumen de los tiempos característicos de evaporación obtenidos para gotas de 150  $\mu\text{m}$  de 1-metilnaftaleno a 50°C de temperatura inicial.

	Modelo teórico	Curva experimental
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0.6980	0.5954
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1.1115	1.0776

$$\frac{t_c|_{exp}}{t_c|_{modelo}} = 0.853 \quad (22)$$

$$\frac{t_{50}|_{exp}}{t_{50}|_{modelo}} = 0.9695 \quad (23)$$

Tanto si se comparan las ecuaciones (20) y (22), que indican el parámetro de calibración del tiempo de calentamiento, como si se comparan las ecuaciones (21) y (23), que indican el parámetro de calibración del período de consumo, se observa que existen considerables diferencias y que esto puede llevarnos a que la selección del óptimo pueda variar de algún modo dependiendo de los parámetros de calibración utilizados. Esto es una de las principales fuentes de error de cara a la formulación del surrogate a través del modelo de evaporación.



También se quiere comprobar si la temperatura inicial de la gota en el modelo de evaporación de gotas afecta al desarrollo de la misma durante la evaporación y para ello se estudia el comportamiento de un mismo combustible a dos temperaturas iniciales distintas.

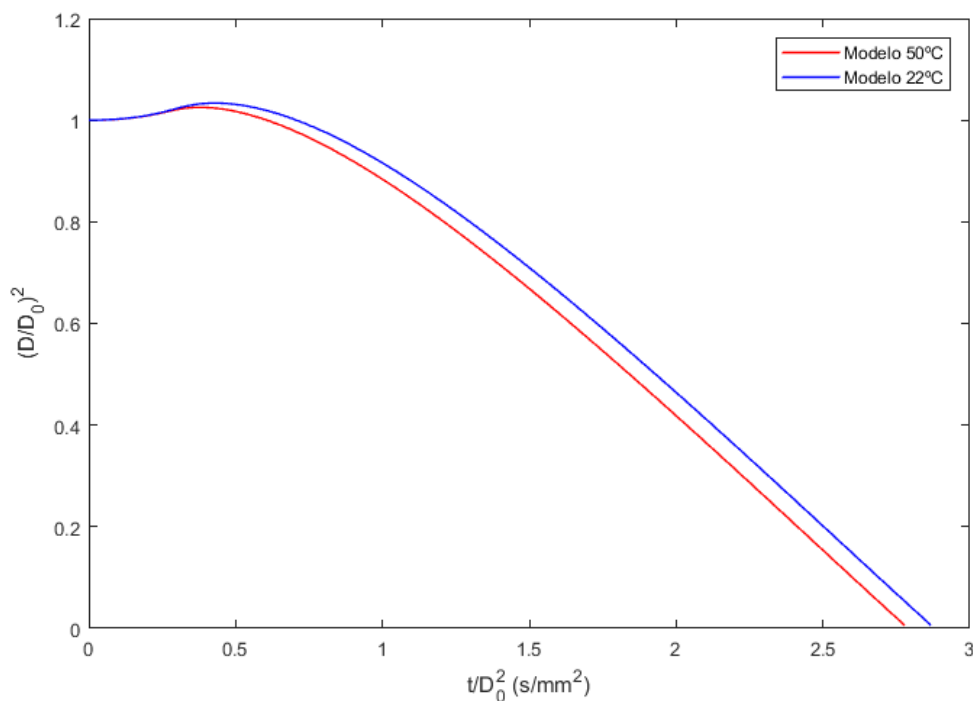


Figura 28. Simulación de la evaporación de una gota de 150  $\mu\text{m}$  de una mezcla de Eicosano y 1-Metilnaftaleno (61-39) generada a diferentes temperaturas.

Tabla 19. Tabla resumen de los tiempos característicos de evaporación obtenidos para gotas de 150  $\mu\text{m}$  de una mezcla de eicosano y 1-metilnaftaleno (61-39) a diferentes temperaturas iniciales.

	22°C	50°C
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0.9226	0.8304
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1.0074	1.0063

Como se observa en la Figura 28 y en la Tabla 19, aunque la diferencia en la temperatura inicial de la gota sea pequeña esto influye considerablemente en los el tiempo característico de calentamiento ( $t_c$ ). Estas diferencias pueden ayudarnos a explicar algunas de las discrepancias que existen entre resultados experimentales realizados a diferentes temperaturas iniciales de gota.

Es por ello que el factor de calibración puede verse afectado tanto por la temperatura inicial del combustible como por la sustancia utilizada para realizar dicha calibración.

## **ANEXO D – ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DE DISEÑO DEL SURROGATE**

A la vista de los valores objetivo que se muestran en la Tabla 9 y puesto que se quiere observar gráficamente cómo evolucionan los errores de las diferentes variables en la simulación de un surrogate de dos compuestos, se estudian todas las posibles combinaciones entre ellos y además se hace utilizando dos definiciones de error diferentes para poder interpretar mejor los resultados. Para ello se estudian diferentes casos para las familias que van a formar parte del surrogate: los alcanos lineales y los naftalenos y bencenos sustituidos. Se eligen los alcanos lineales porque son los compuestos que suponen la mayor parte del gasóleo y los naftalenos y bencenos sustituidos porque son las familias que tiene un mayor índice de YSI.

## D.1 Caso 1: Hexadecano – 1-Metilnaftaleno

### D.1.1 Errores directos

$$error_{directo} = \text{valor objetivo} - \text{valor diseño}$$

	Hexadecano	1-Metilnaftaleno
T <sub>ebullición</sub> (°C)	286,8	244,8
Relación C/H	0,47	1,1
P <sub>molecular</sub> (g/mol)	226,41	142,2
ρ <sub>líquida</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0,756	0,986
YSI	98,26	649,1

Tabla 20. Tabla resumen con el valor de las propiedades de diseño para los compuestos hexadecano y 1-metilnaftaleno.

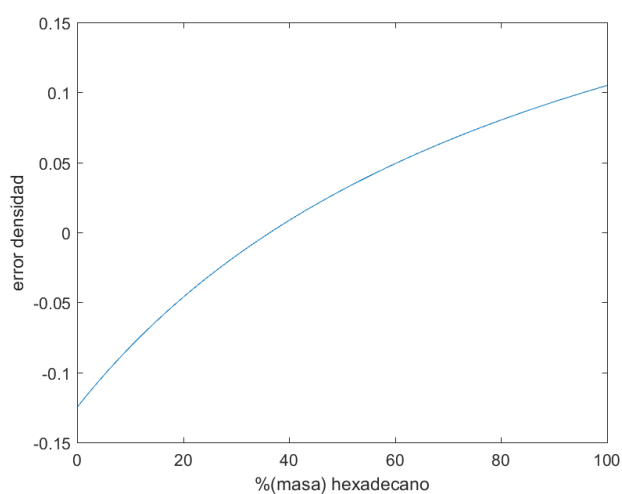
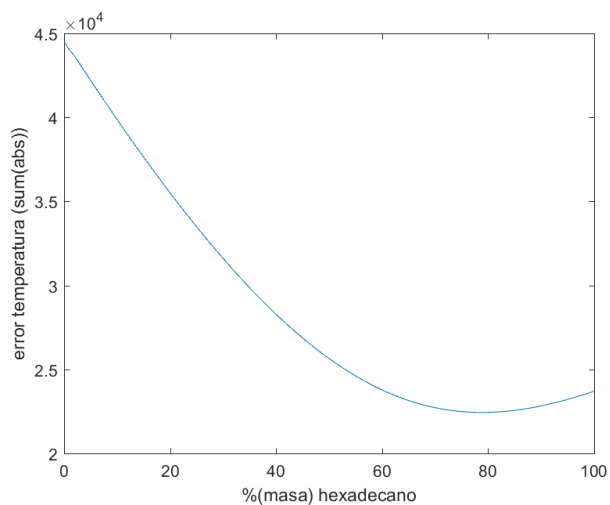
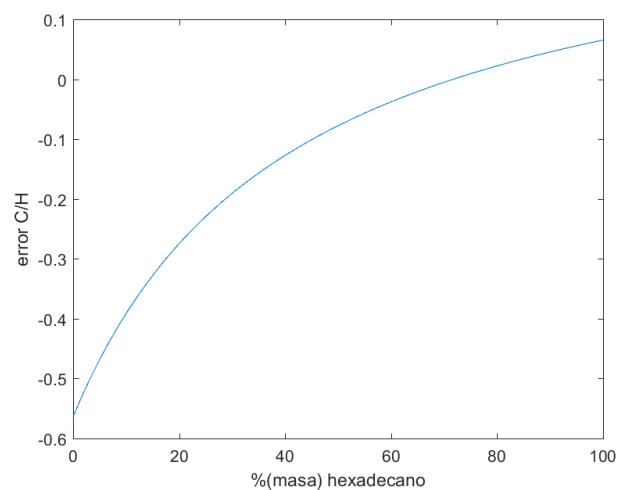
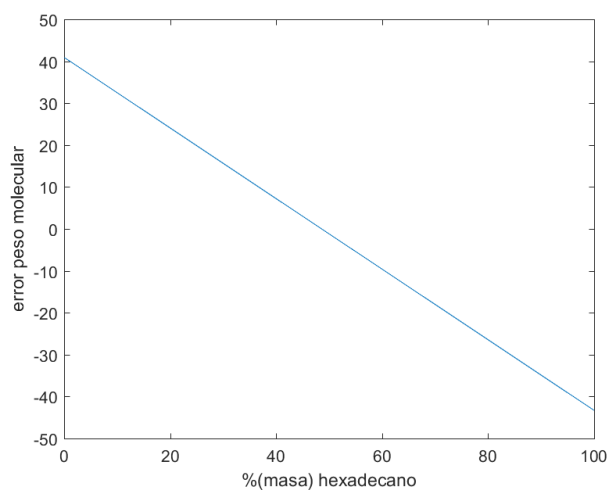
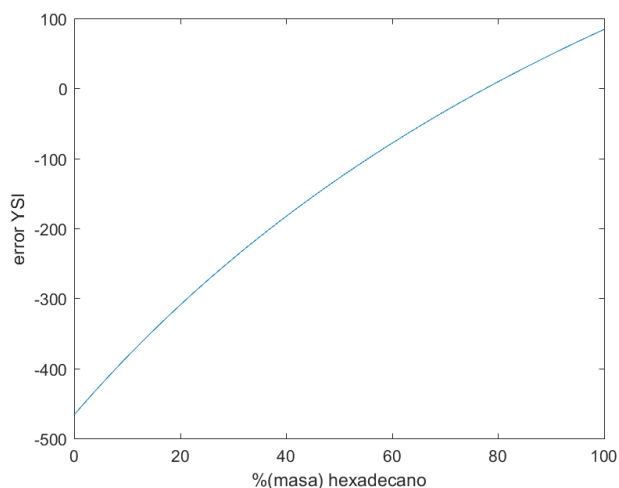


Figura 29. Representación de los errores directos producidos en la simulación de las mezclas de hexadecano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

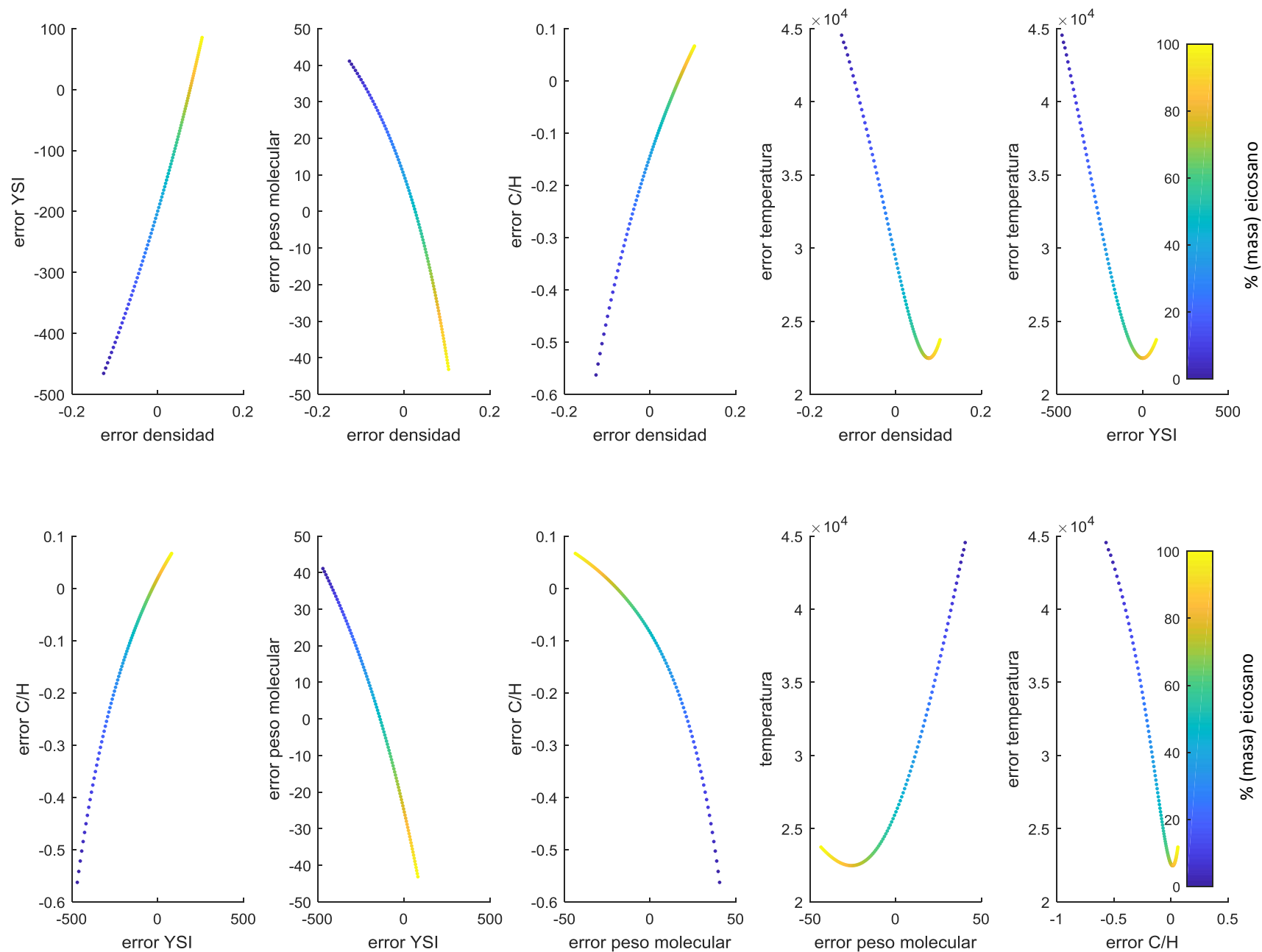


Figura 30. Representación combinada de los diferentes errores directos producidos en la simulación de las mezclas de hexadecano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

### D.1.2 Errores normalizados

$$error_{normalizado} = \left( \frac{\text{valor objetivo} - \text{valor diseño}}{\text{valor objetivo}} \right)^2$$

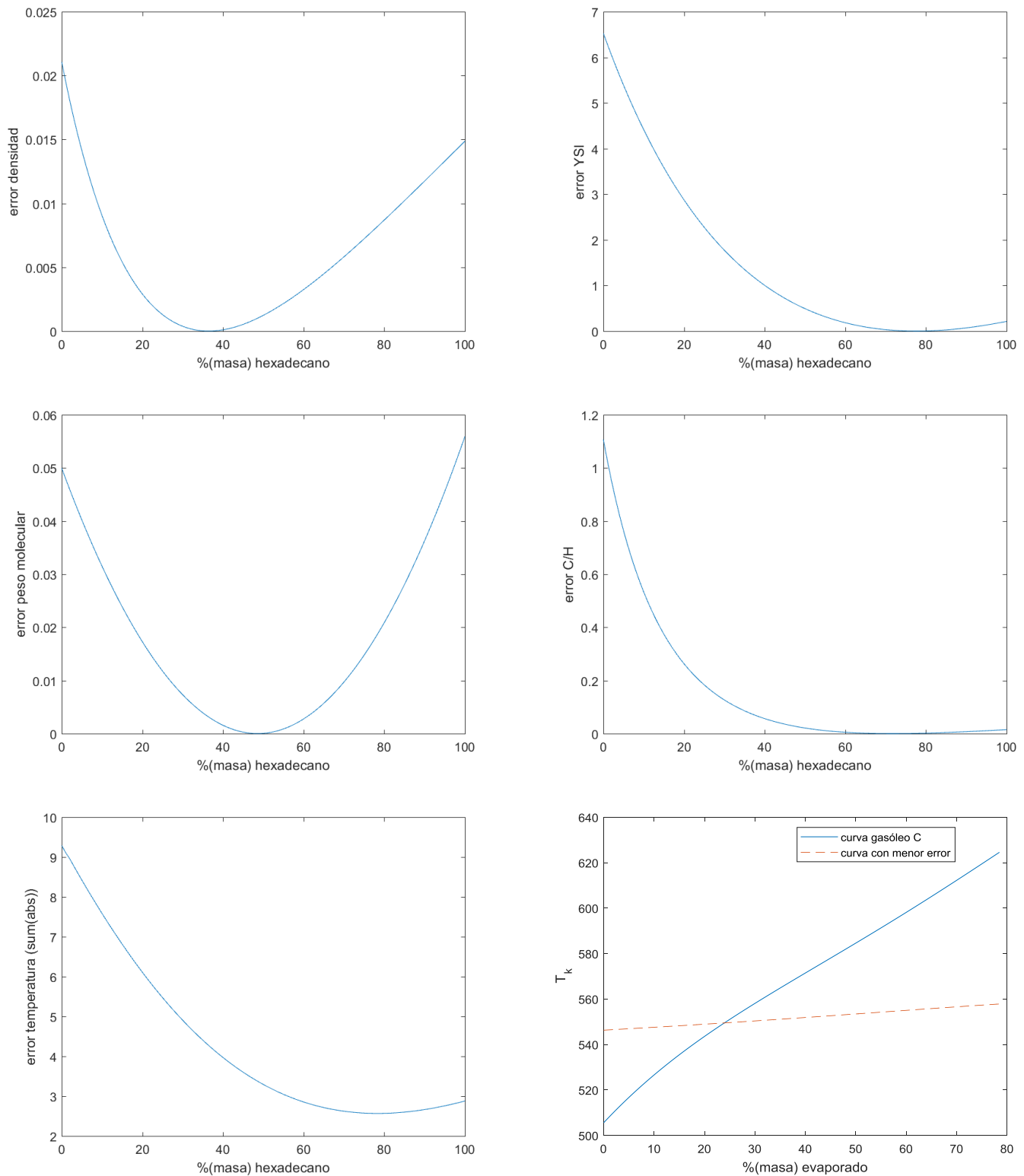


Figura 31. Representación de los errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de hexadecano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

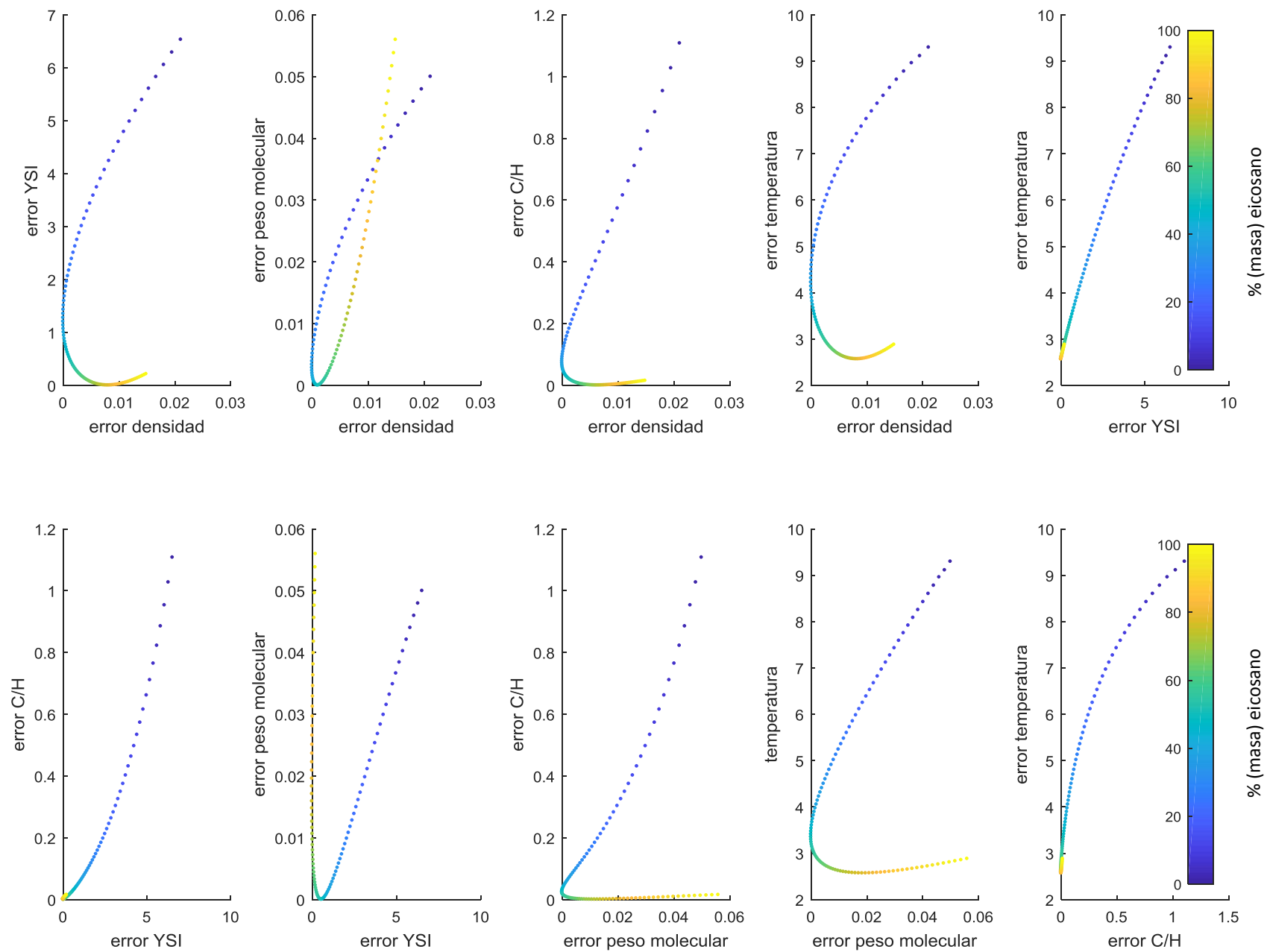


Figura 32. Representación combinada de los diferentes errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de hexadecano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

## D.2 Caso 2: Eicosano – 1-Metilnaftaleno

### D.2.1 Errores directos

$$error_{directo} = \text{valor objetivo} - \text{valor diseño}$$

	Eicosano	1-Metilnaftaleno
T <sub>ebullición</sub> (°C)	343,8	244,8
Relación C/H	0,48	1,1
P <sub>molecular</sub> (g/mol)	282,5	142,2
ρ <sub>líquida</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0,774	0,986
YSI	125,51	649,1

Tabla 21. Tabla resumen con el valor de las propiedades de diseño para los compuestos eicosano y 1-metilnaftaleno.

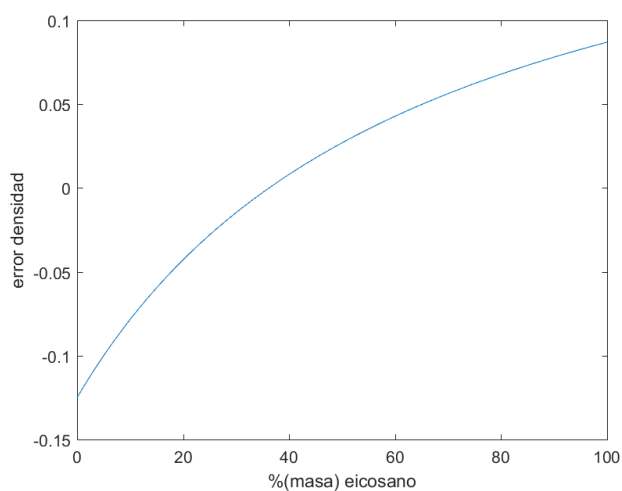
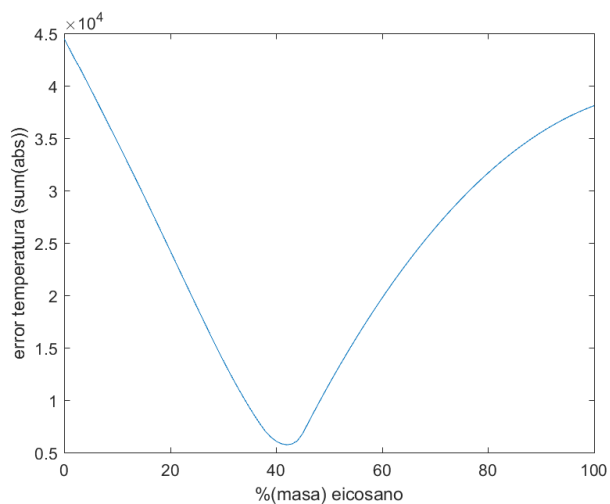
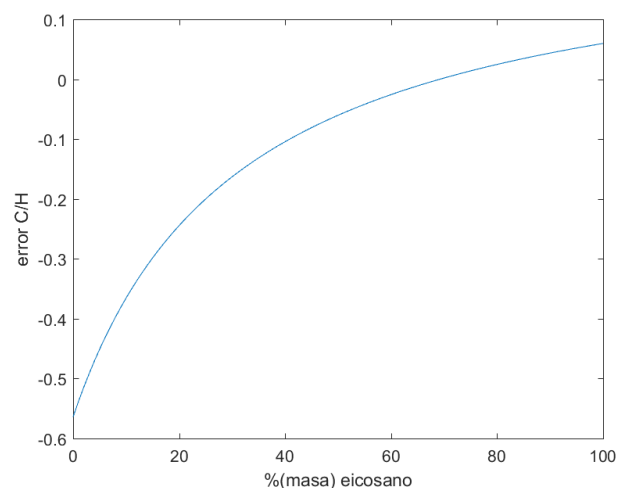
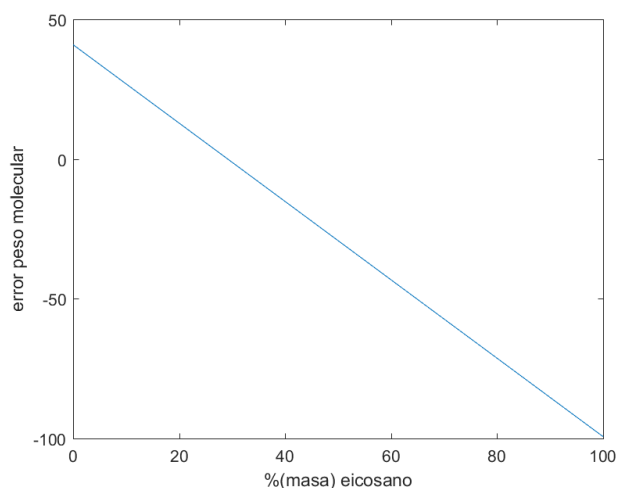
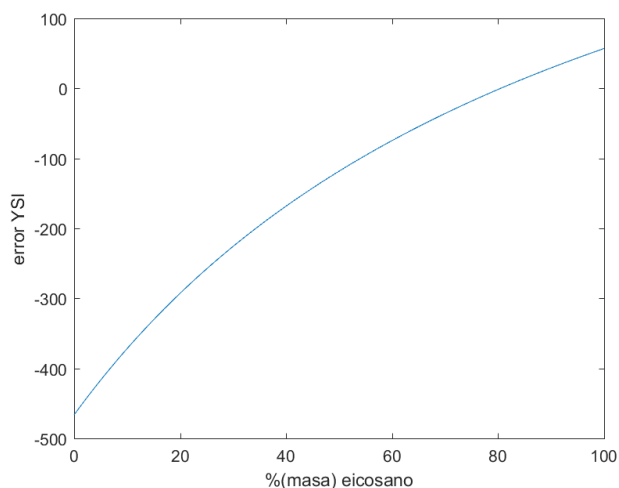


Figura 33. Representación de los errores directos producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

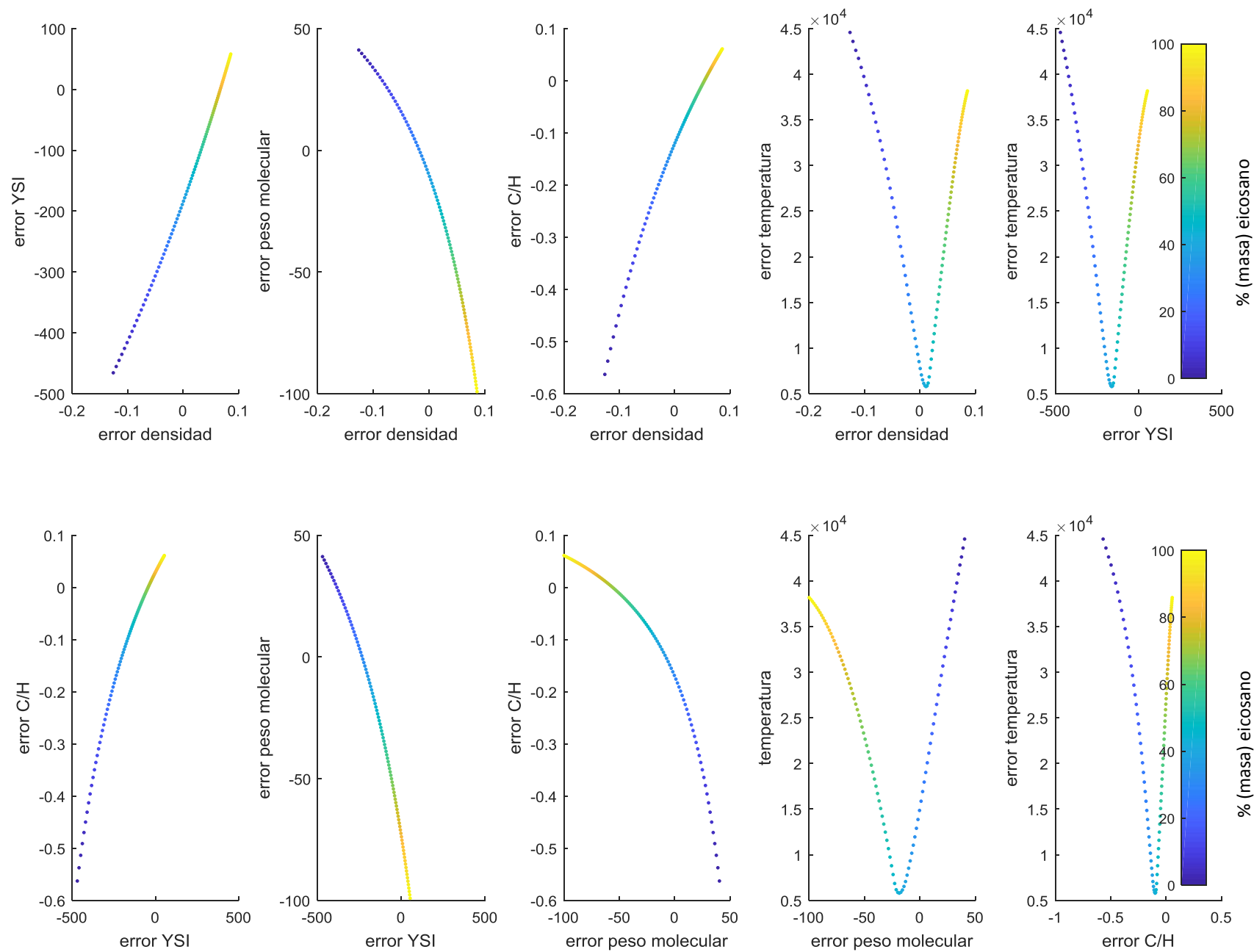


Figura 34. Representación combinada de los diferentes errores directos producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.



## D.2.2 Errores normalizados

$$error_{normalizado} = \left( \frac{\text{valor objetivo} - \text{valor diseño}}{\text{valor objetivo}} \right)^2$$

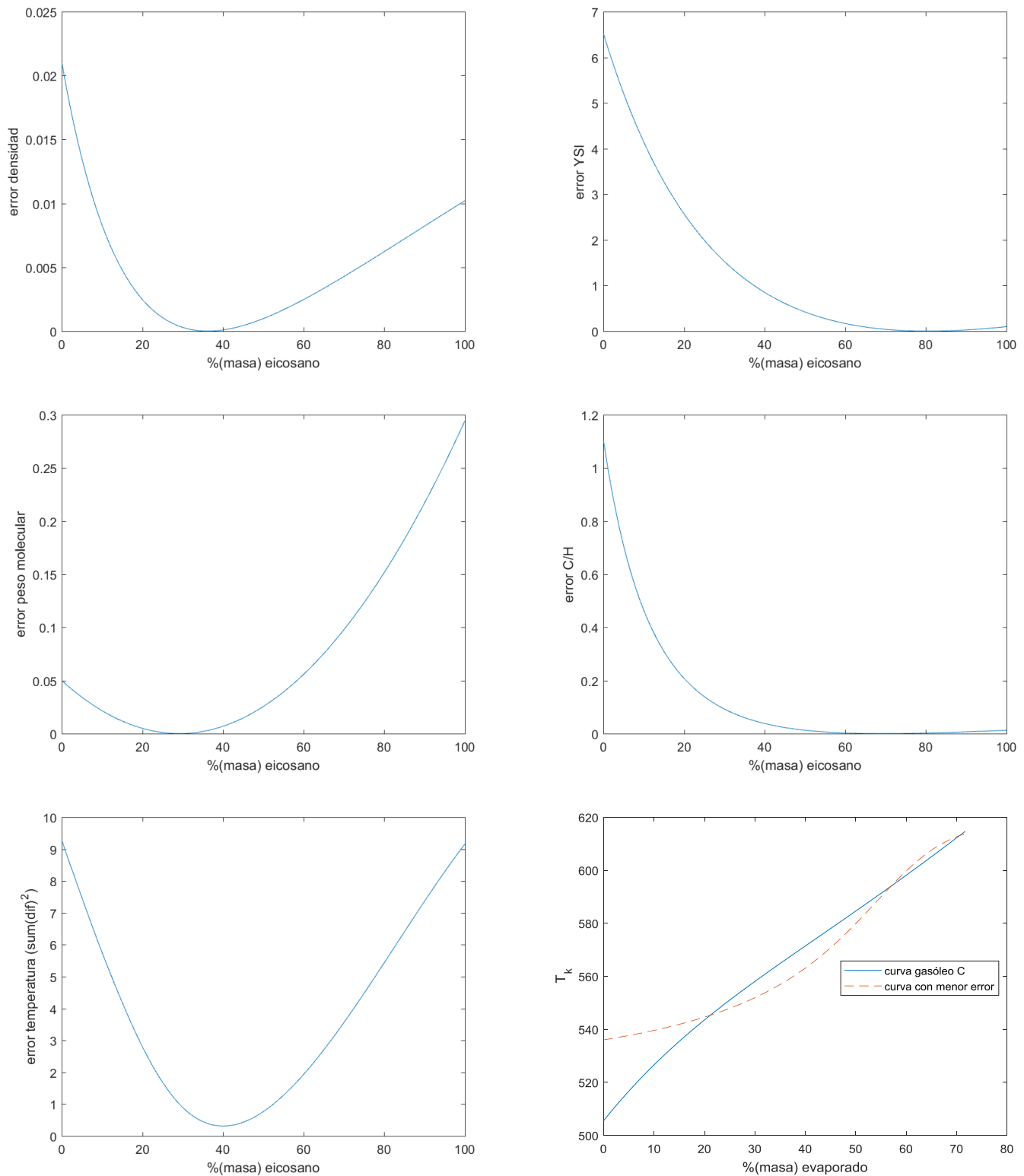


Figura 35. Representación de los errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

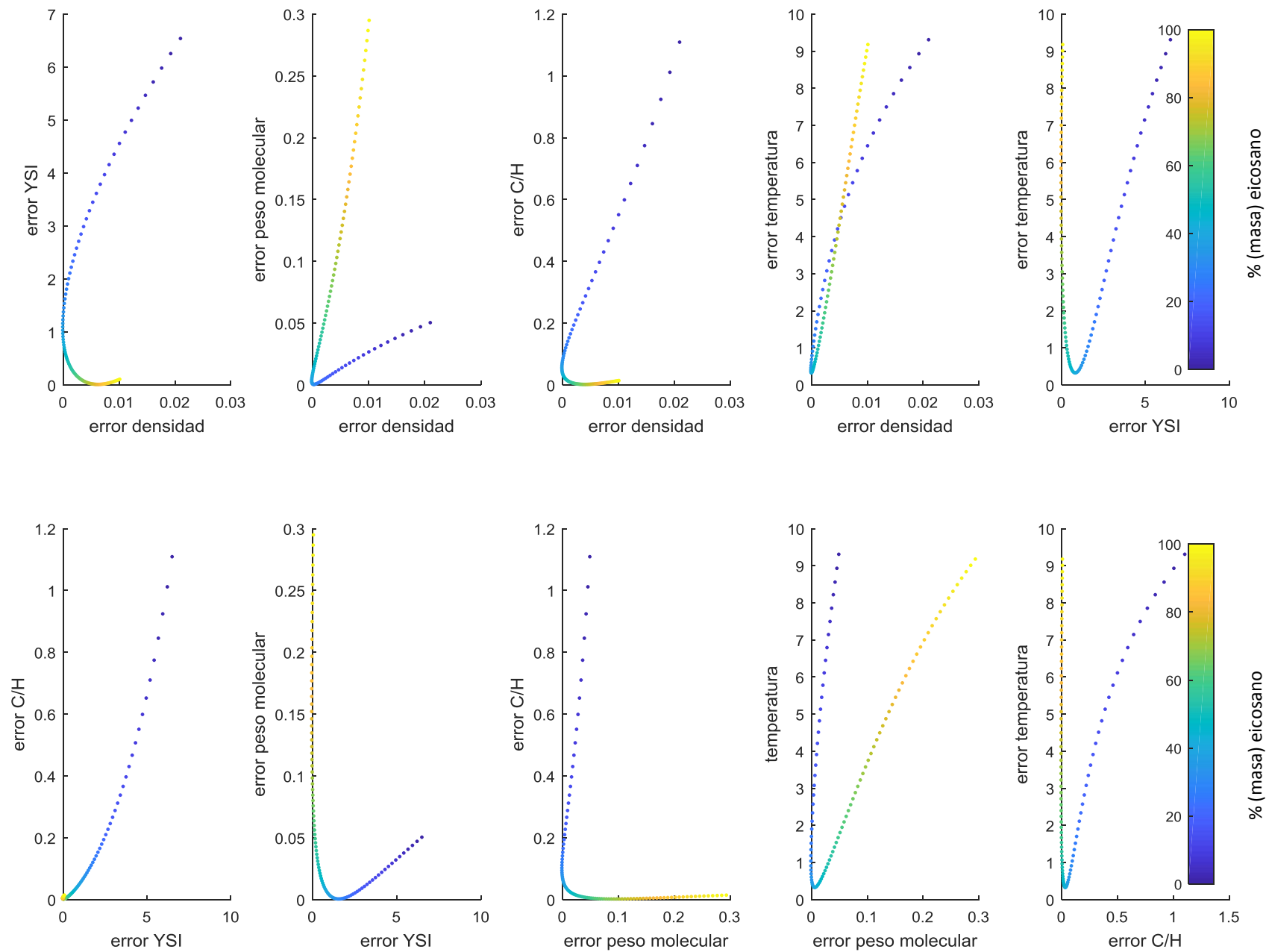


Figura 36. Representación combinada de los diferentes errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno en función de la composición.

## D.3 Caso 3: Eicosano – 1,2,4-Trimetilbenceno

### D.3.1 Errores directos

$$error_{directo} = \text{valor objetivo} - \text{valor diseño}$$

	Eicosano	1,2,4 Trimetilbenceno
T <sub>ebullición</sub> (°C)	343,8	169,4
Relación C/H	0,48	0,75
P <sub>molecular</sub> (g/mol)	282,5	120,2
ρ <sub>líquida</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0,774	0,856
YSI	125,51	308,3

Tabla 22. Tabla resumen con el valor de las propiedades de diseño para los compuestos eicosano y 1,2,4 Trimetilbenceno.

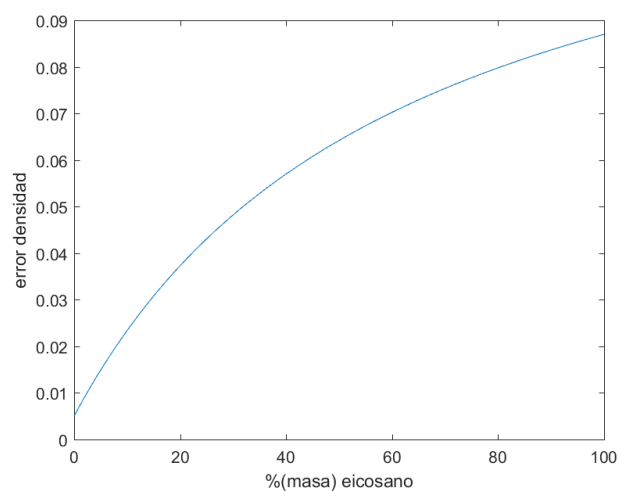
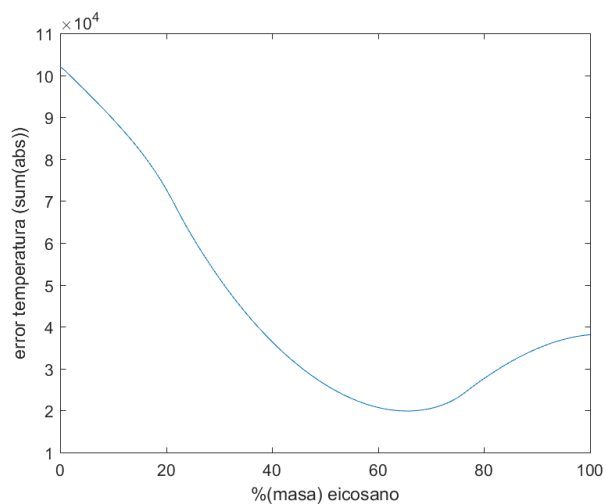
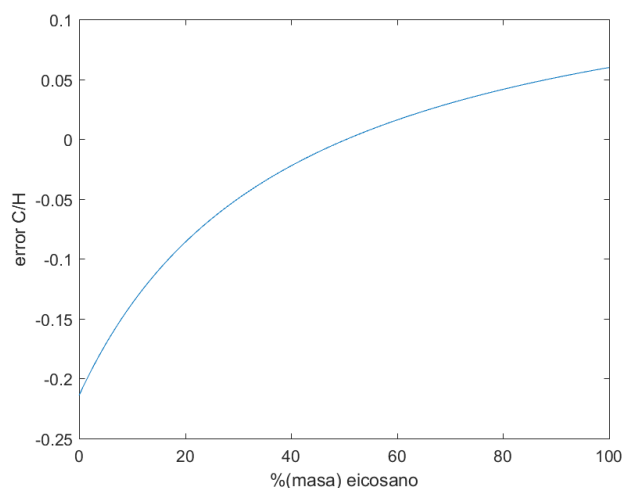
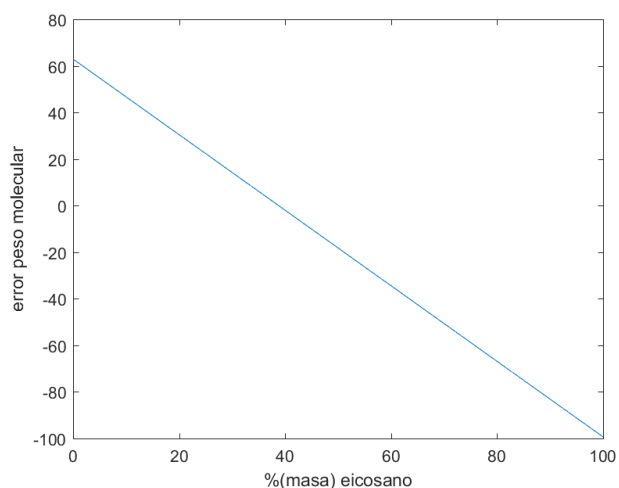
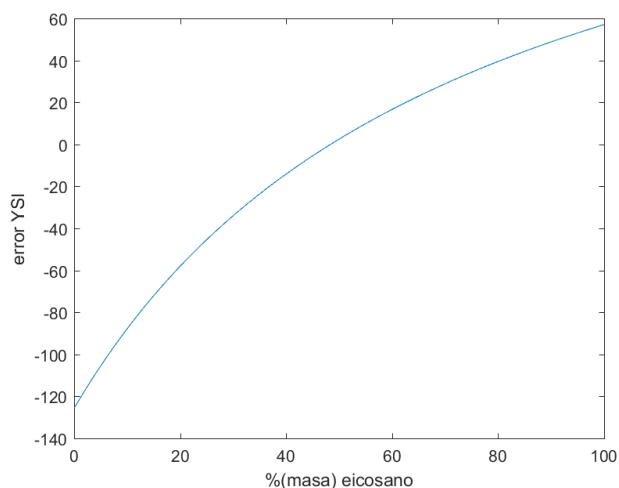


Figura 37. Representación de los errores directos producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1,2,4 trimetilbenceno en función de la composición.

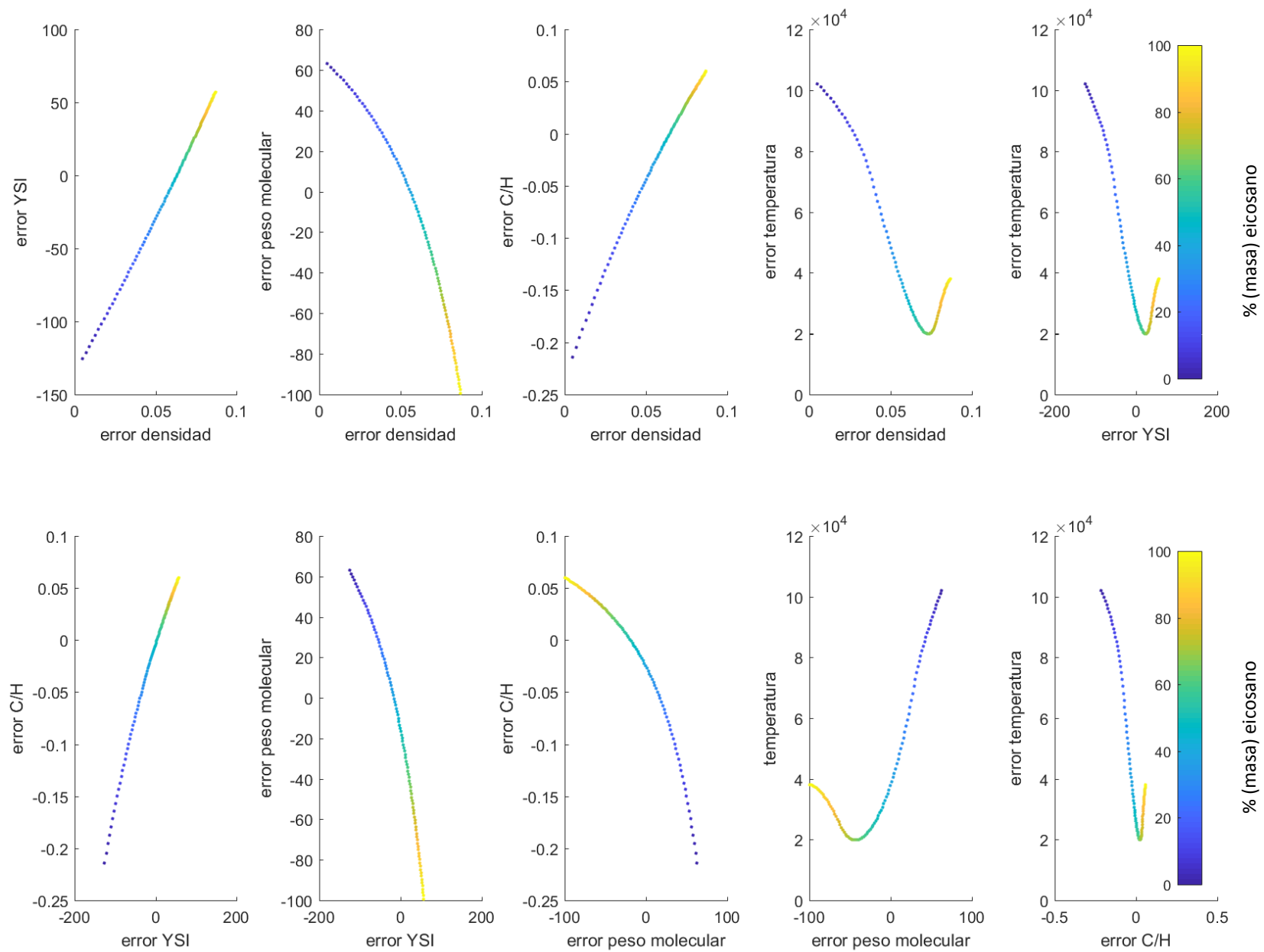


Figura 38. Representación combinada de los diferentes errores directos producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1,2,4 trimetilenceno en función de la composición.

### D.3.2 Errores normalizados

$$error_{normalizado} = \left( \frac{\text{valor objetivo} - \text{valor diseño}}{\text{valor objetivo}} \right)^2$$

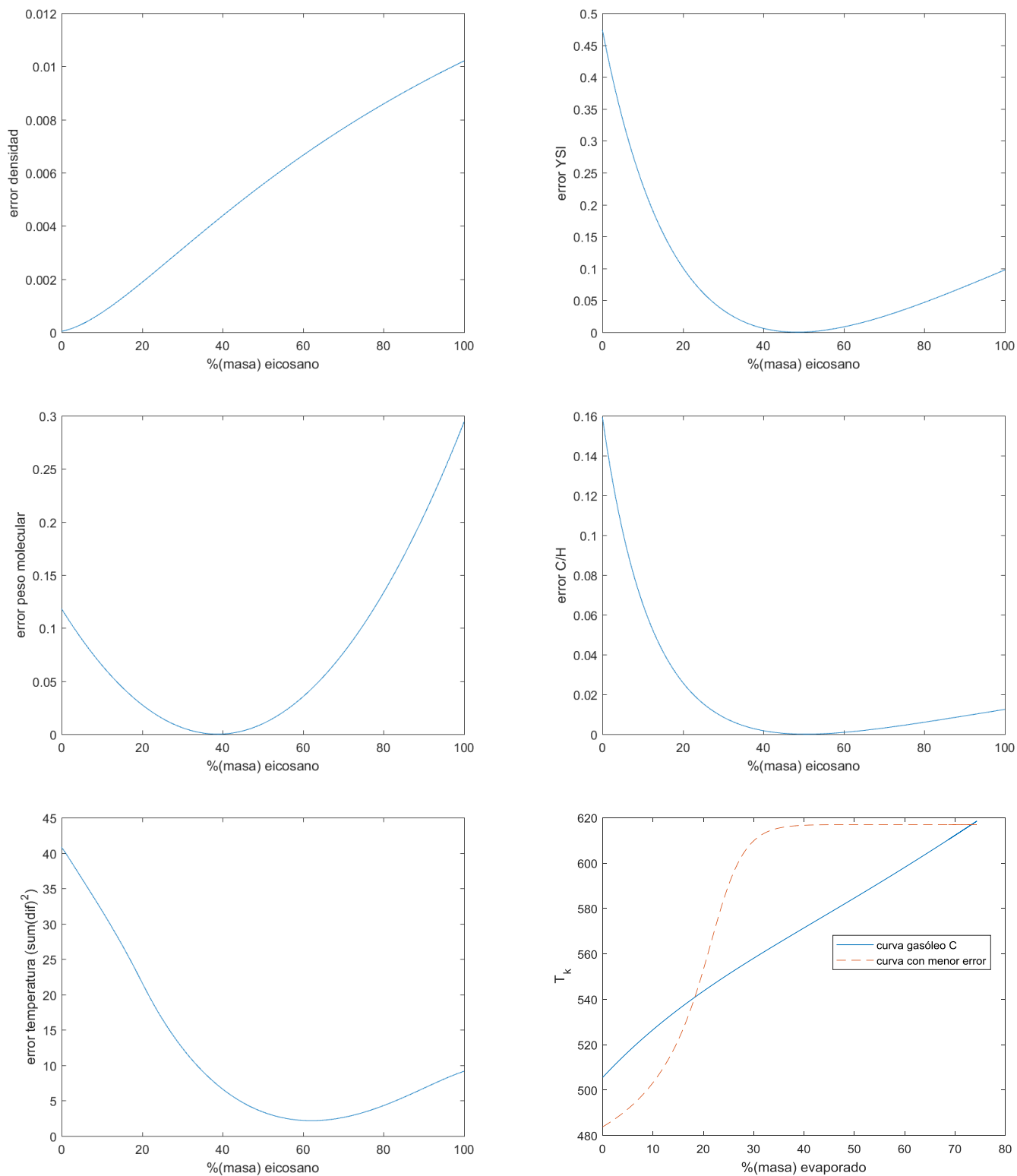


Figura 39. Representación de los errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1,2,4 trimetilbenceno en función de la composición.

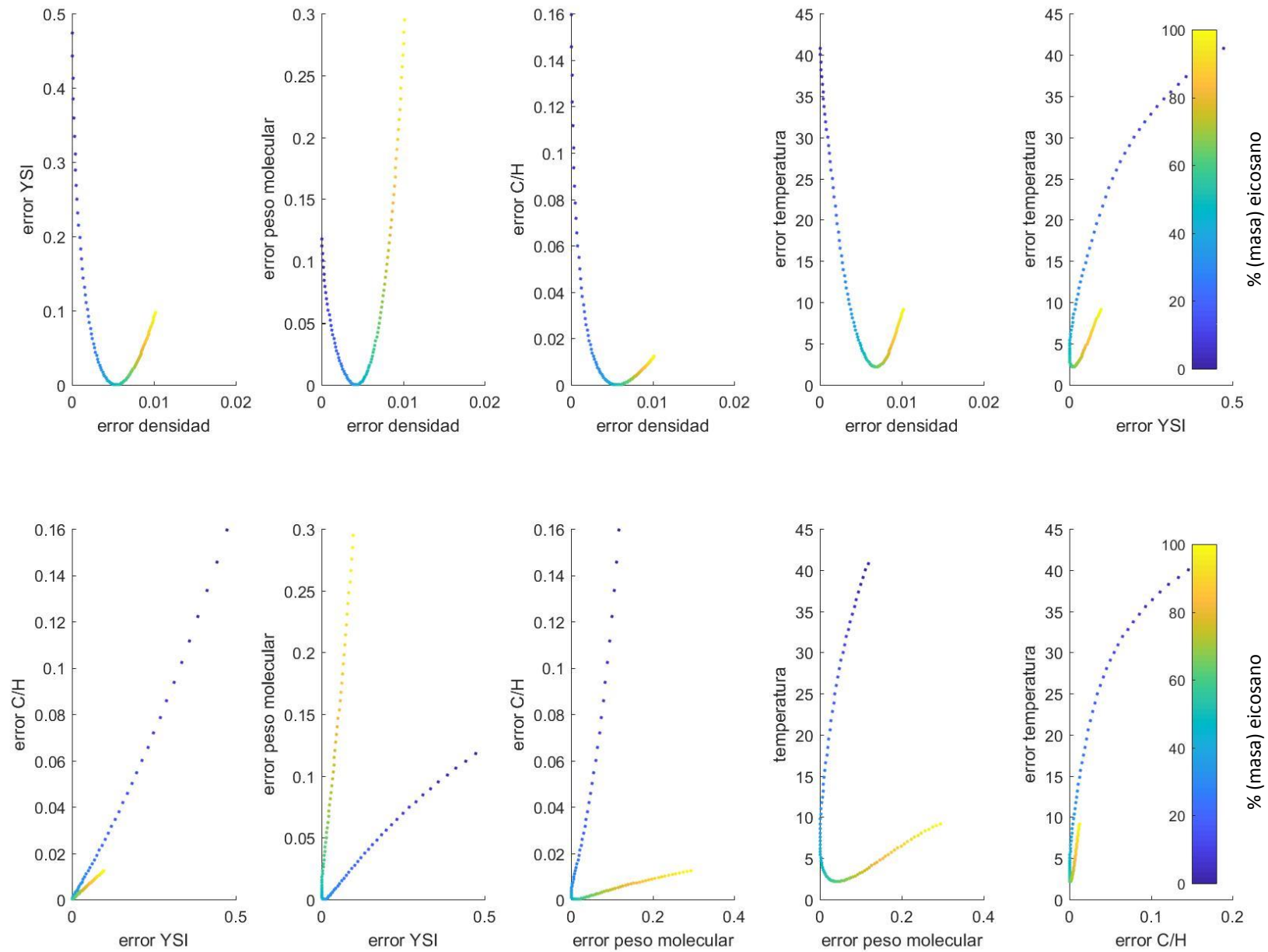


Figura 40. Representación combinada de los diferentes errores normalizados producidos en la simulación de las mezclas de eicosano y 1,2,4 trimetilenceno en función de la composición.

## ANEXO E – ESTUDIO DE LOS TIEMPOS EVAPORATIVOS CARACTERÍSTICOS DE DIFERENTES SUSTANCIAS

Con el fin de obtener información acerca del comportamiento evaporativo de diferentes sustancias que pudieran formar parte de la paleta del surrogate se realizan simulaciones de las familias químicas que más interés despiertan para la formulación.

La familia que forma parte en mayor medida en la composición del gasóleo es la familia de los alcanos lineales y es por ello que resulta de gran interés el estudio de una serie de sustancias de dicha familia.

Tabla 23. Resultados de los tiempos característicos de la simulación de la familia de n-alcanos.

Combustible	Dodecano	Tetradecano	Hexadecano	Octadecano	Eicosano	Gasóleo C (Objetivo)
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,7382	0,8468	0,9301	1,0197	1,0870	0,9342
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,9814	0,9576	0,9508	0,9055	0,9224	1,0169
Error $t_c$ (%)	-20,98	-9,36	-0,44	9,15	16,36	-
Error $t_{50}$ (%)	-3,49	-5,84	-6,50	-10,95	-9,29	-
Error <sub>total</sub> (%)	24,46	15,19	6,94	20,10	25,65	-

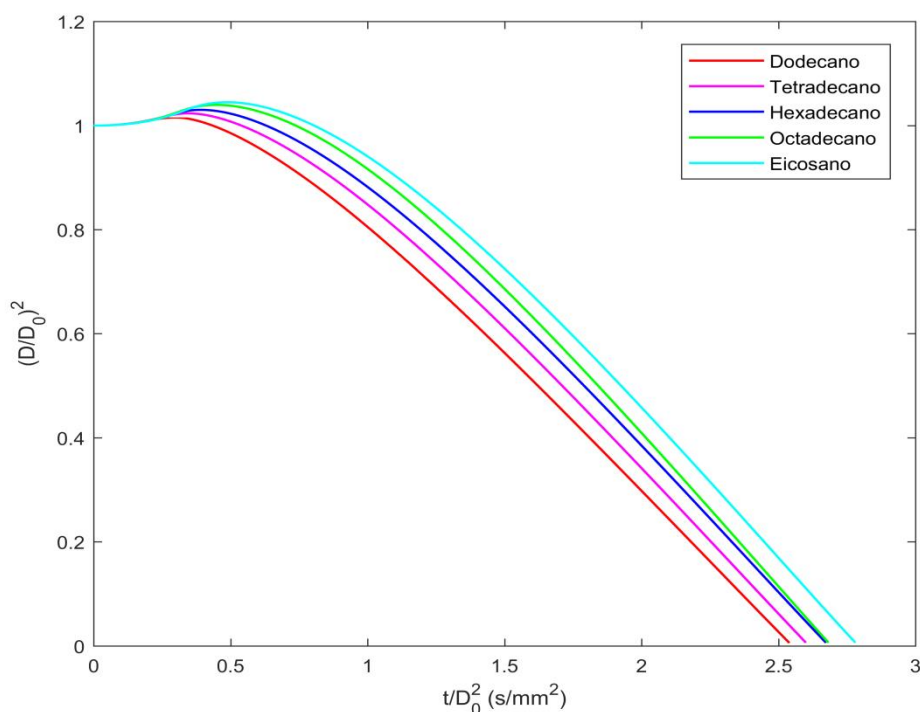


Figura 41. Evolución simulada de la evaporación de una gota para diferentes compuestos de la familia de los n-alcanos.

A la vista de estos resultados, si hubiese que emular el gasóleo con una sola sustancia probablemente la mejor elección sería el hexadecano. Cabe destacar el error  $t_{50}$  no es suficientemente pequeño para ningún compuesto de la serie por ello hay que ir a mezclas de alcanos con compuestos que tengan mayores valores de  $t_{50}$ .

Se intuye que algunos aromáticos pueden tener este comportamiento si nos fijamos en la composición de gasóleo y es por ello que se hacen simulaciones también de algunos compuestos de esta familia, en particular de naftalenos que resultan los más interesantes a la vista del Anexo B.

Tabla 24. Resultados de los tiempos característicos de la simulación de compuestos de la familia de naftalenos sustituidos.

Combustible	Naftaleno	1-Metilnaftaleno	Gasóleo C (Objetivo)
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,7356	0,8338	0,9342
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1,0181	1,1076	1,0169
Error $t_c$ (%)	-21,26	-10,74	-
Error $t_{50}$ (%)	0,12	8,92	-
Error <sub>total</sub> (%)	21,38	19,67	-

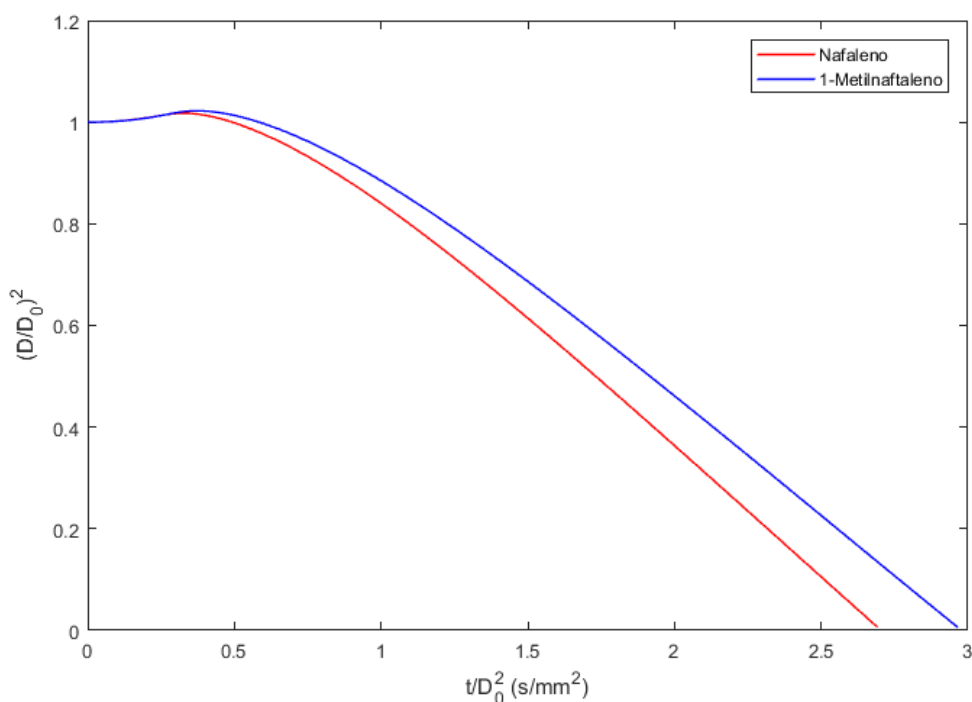


Figura 42. Evolución simulada de la evaporación de una gota para diferentes compuestos de la familia de los naftalenos.

Si observamos la Figura 42 se aprecia que ambas sustancias cumple lo que inicialmente se suponía y es que tienen unos valores de  $t_{50}$  mayores a los del gasóleo, además de valores más bajos de  $t_c$ . Además el 1-metilnaftaleno tiene unos valores de  $t_{50}$  especialmente altos comparada con el resto de sustancias simuladas.

A la vista de los resultados anteriores y de los estudios previos, nos resulta de especial interés la mezcla eicosano/1-metilnaftaleno ya que todo indica que su mezcla pudiera emular bien el



comportamiento evaporativo del gasóleo C. Lo que se pretende con la mezcla es que el error del  $t_c$  positivo del eicosano se compense con el error negativo del 1-metilnaftaleno y lo opuesto con el  $t_{50}$ , que el error positivo del 1-metilnaftaleno se compense con el negativo del eicosano.

Tabla 25. Resultados de los tiempos característicos de la simulación de mezclas de eicosano y 1-metilnaftaleno.

<b>masa<sub>eicosano</sub> (%)</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>100</b>	<b>Gasóleo C (Objetivo)</b>
$t_c$ (s/mm <sup>2</sup> )	0,8338	0,8550	0,8905	0,9530	1,0870	0,9342
$t_{50}$ (s/mm <sup>2</sup> )	1,1076	1,0708	1,0351	0,9942	0,9224	1,0169
Error $t_c$ (%)	-10,74	-8,47	-4,68	2,02	16,36	-
Error $t_{50}$ (%)	8,92	5,30	1,79	-2,24	-9,29	-
Error <sub>total</sub> (%)	19,67	13,77	6,47	4,25	25,65	-

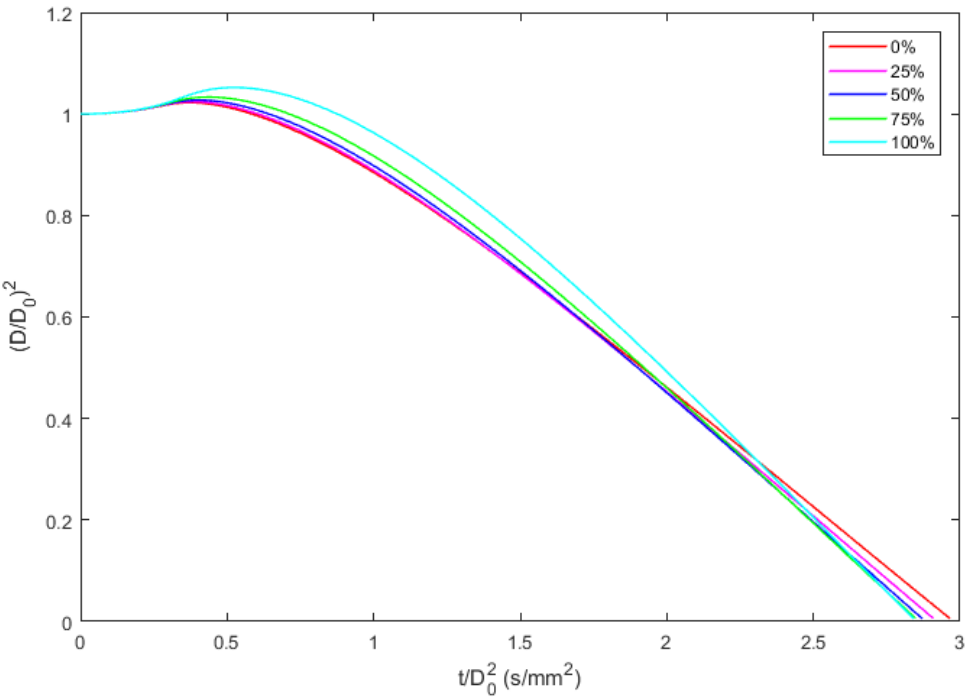


Figura 43. Evolución simulada de la evaporación una gota compuesta por eicosano y 1-metilnaftaleno para diferente porcentajes en masa de eicosano.

Utilizando la mezcla binaria de eicosano y 1-metilnaftaleno parece existir un óptimo con unos valores de  $t_c$  y  $t_{50}$  bastante próximos a los del gasóleo en el entorno del 50-75% de eicosano.

## ANEXO F – RESULTADOS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS CON SONDA DE HOLLÍN

Tabla 26. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de Gasóleo C.

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,11758	0,11269	615	15375	0,0276	0,0237	0,2061
0,117025	0,11219	610	15250	0,0273	0,0235	0,2055

$\rho=0,861$  g/ml ;  $D_0=150,7$   $\mu\text{m}$

Tabla 27. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de 1-metilnaftaleno.

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,13183	0,11736	615	15375	0,0273	0,0270	0,5369
0,129575	0,11334	610	15250	0,0271	0,0267	0,6073
0,129535	0,11516	629	15725	0,0280	0,0276	0,5215

$\rho=0,986$  g/ml ;  $D_0=150,3$   $\mu\text{m}$

Tabla 28. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de eicosano y 1-metilnaftaleno (20-80).

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,12766	0,11629	615	15375	0,0275	0,0257	0,4422
0,126885	0,11533	610	15250	0,0273	0,0255	0,4531
0,12662	0,11579	627	15675	0,0280	0,0262	0,4132

$\rho=0,935$  g/ml ;  $D_0=150,6$   $\mu\text{m}$

Tabla 29. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de eicosano y 1-metilnaftaleno (41-59).

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,12486	0,11519	883	22075	0,0389	0,0344	0,2809
0,125225	0,11563	909	22725	0,0400	0,0354	0,2708
0,12521	0,1147	923	23075	0,0406	0,0360	0,2921

$\rho=0,886$  g/ml ;  $D_0=149,8$   $\mu\text{m}$

Tabla 30. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de eicosano y 1-metilnaftaleno (69-31).

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,11906	0,11489	899	22475	0,0389	0,0333	0,1254
0,11973	0,11376	922	23050	0,0400	0,0340	0,1754
0,119955	0,11427	920	23000	0,0406	0,0340	0,1674

$\rho=0,829$  g/ml ;  $D_0=150,5$   $\mu\text{m}$

Tabla 31. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de eicosano y 1-metilnaftaleno (81-19).

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,11658	0,11261	899	22475	0,0389	0,0333	0,1194
0,11861	0,11555	922	23050	0,0400	0,0340	0,0899
0,117415	0,1147	920	23000	0,0406	0,0340	0,0799

$\rho=0,807 \text{ g/ml}$  ;  $D_0=150,5 \text{ }\mu\text{m}$

Tabla 32. Resultados experimentales obtenidos en el ensayo de hollín de eicosano.

$m_{\text{total}}$ (g)	$m_{\text{filtro seco}}$ (g)	$t_{\text{ensayo}}$ (s)	$n_{\text{gotas}}$	Vol. (ml)	$m_{\text{combustible}}$ (g)	$g_{\text{hollín}}/g_{\text{comb}}$
0,11648	0,11648	899	22475	0,0401	0,0333	0,0000

$\rho=0,986 \text{ g/ml}$  ;  $D_0=150,5 \text{ }\mu\text{m}$